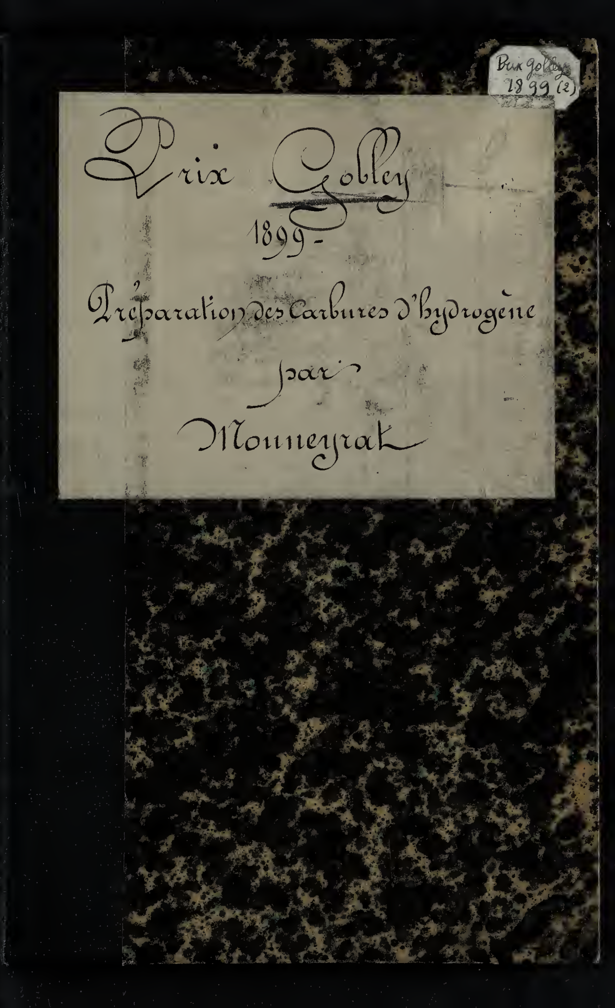

Prix Gobley
1899.
Préparation des Carbures d'hydrogène
par
Mouneyrat





M. Mounéyrat

Mémoire

présenté à l'École supérieure de Pharmacie
en vue

du Prix Goblet

par

M. A. Mounéyrat

Pharmacien de 1re Classe
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris
Docteur ès Sciences.

NOUVELLE MÉTHODE GÉNÉRALE

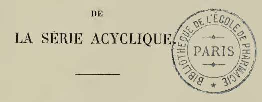
DE

# PRÉPARATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE

## CHLORÉS, BROMÉS ET CHLOROBROMÉS

DE

## LA SÉRIE ACYCLIQUE




### INTRODUCTION.

Chlorer ou bromer un corps organique saturé, c'est remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène de ce corps par un ou plusieurs atomes de l'nn quelconque de ces halogènes.

Pour atteindre ce but on a proposé un certain nombre de méthodes dont la plus simple cst sans contredit celle qui consiste à faire agir *directement* l'halogène sur le corps organique, ce dernier étant supposé gazeux, liquide ou solide, dissous ou non, à froid ou à chaud, à la pression ordinaire ou sous pression, à la lumière solaire, à la lumière diffuse ou dans l'obscurité. Cette méthode bien que très simple en effets offre le grave défaut de n'être pas

générale et de ne donner la plupart du temps, avec les corps saturés, que des rendements médiocres. Si bien que, si le nombre des produits chlorés ou bromés qui peuvent être considérés comme dérivant d'un composé organique par substitution du chlore ou du brome à l'hydrogène est aujourd'hui assez considérable, le nombre de ceux qui ont été obtenus avec de bons rendements, par une substitution directe, est relativement assez restreint.

Afin de faciliter cette substitution les chimistes ont eu, il y a déjà longtemps, l'idée de se servir d'*agents de chloruration* ou de *bromuration*; c'est-à-dire de corps destinés à servir de véhicule au chlore ou au brome *sans changement chimique apparent de leur molécule*.

Ces produits ne semblent, en effet, jouer qu'un simple *rôle de présence* puisqu'on les trouve à la fin de l'opération *sous le même état chimique* qu'au début. En réalité, nous allons voir qu'il y a là une série de réactions entre l'halogène, son agent et la substance organique.

Ces réactions se répètent indéfiniment pendant un temps très court, si bien qu'une quantité *relativement très faible de ces corps* suffit à provoquer la combinaison de l'halogène avec la substance organique, avec dégagement de gaz chlorhydrique ou bromhydrique, accompagné d'un phénomène thermique, dégagement de chaleur.

Parmi ces agents de chloruration et de bromuration, l'iode devait jusqu'ici être placé au premier rang. On sait, en effet, que le benzène chloré dans les conditions ordinaires ne donne que des rendements très faibles en produits de substitution chlorés.

Hugo Muller (1), le premier, a montré qu'il suffisait d'additionner le benzène d'une trace d'iode, pour permettre la fixation rapide du chlore.

Le chlorure d'iode (ClI) qui se forme dans cette réac-

---

(1) Hugo Muller, *Journal of the chemical Society*, p. 41; 1862.

tion provoque, sous forme d'acide iodhydrique, le départ d'un atome d'hydrogène du noyau benzénique, si bien que le chlore n'a plus qu'à prendre la place de l'hydrogène disparu. Voici les réactions qui expliquent le fait

(1) $C^6H^6 + ClI = C^6H^5Cl + HI,$

(2) $HI + Cl = HCl + I,$

(3) $I + Cl = ClI.$

MM. Beilstein et Geitner ([1]), dirigeant un courant de chlore dans du toluène, tenant de l'iode en dissolution, obtinrent un dégagement régulier d'acide chlorhydrique et constatèrent que la substitution s'opérait uniquement dans le noyau benzénique, même en élevant la température.

M. Gessner ([2]) étudia l'action du brome en présence de l'iode sur les composés organiques à température élevée; il prépara ainsi le benzène hexabromé; le naphtalène lui fournit l'hexabromonaphtalène fondant à 245°-246°. Le chlore agit beaucoup plus énergiquement que le brome sur les substances organiques en présence de l'iode.

M. Ruoff ([3]) a constaté, en effet, que dans ces conditions le naphtalène lui-même était transformé en benzène perchloré.

MM. Krafft et Merz ([4]) ont étudié l'action du chlore en présence de l'iode à température élevée sur les corps gras. Ces chimistes ont montré que l'action du chlore, poussée aussi loin que possible, détruit les composés organiques.

Bien que l'iode soit un excellent porteur de chlore dans la série aromatique, il a l'inconvénient de donner, de même que dans la série grasse, des produits chloroiodés

---

([1]) Beilstein et Geitner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 332.

([2]) Gessner, *Berichte*, t. IX, p. 1505.

([3]) Ruoff, *Berichte*, t. VIII, 1280.

([4]) Krafft et Merz, *Berichte*, t. VIII, 1280.

dont il est souvent difficile de se débarrasser. De plus dans la série acyclique l'on est souvent obligé de chauffer, en tubes scellés, la substance à chlorer, avec du chlorure d'iode. Cette manipulation est pénible, le rendement laisse à désirer, ce qui fait de l'iode un porteur de chlore et de brome défectueux pour la série grasse.

M. Aronheim [1], en cherchant un liquide qui pût dissoudre le pentachlorure de molybdène sans l'altérer, essaya le benzène et observa un dégagement d'acide chlorhydrique en chauffant ensemble ces deux corps.

Il pensa dès lors à employer cette substance comme agent de chlornration et eonstata que le chlore, en réagissant sur les hydrocarbures de la série aromatique, en présenee du pentachlorure de molybdène, se substitue à l'hydrogène exclusivement dans le noyau, si l'on opère à la température de 100°.

M. Page [2], dans un travail sur l'emploi des chlorures organiques comme agents de chloruration, indique le perchlorure de fer et le chlorure de thalium eomme permettant, eux aussi, la substitution dans le noyau benzénique.

En 1878, M. Gustavson [3] songea à se servir du chlorure d'aluminium comme agent de chloruration, dont l'emploi si remarquable venait d'être indiqué par MM. Friedel et Crafts. En faisant agir sur le benzène un excès de brome, eontenant en solution une petite quantité de bromure d'aluminium, M. Gustavson obtint le benzène hexabromé.

La réaction de M. Gustavson fut appliquée par M. Flessa [4] au β-naphtol et à l'anhydride phtalique, par M. Blumlein [5] à l'orthoxylène et à l'α-naphtol.

---

(1) ARONHEIM, *Berichte*, t. VIII, p. 1400.
(2) PAGE, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXV, p. 203.
(3) GUSTAVSON, *Berichte*, t. X, p. 1101.
(4) FLESSA, *Berichte*, t. XVII, p. 1485.
(5) BLUMLEIN, *Berichte*, t. XVII, p. 2486.

MM. Friedel et Craft (1) employant le brome, en présence du chlorure d'aluminium, pour doser l'éthylbenzène contenu dans un mélange d'hydrocarbures isomériques, décrivirent l'éthylbenzène pentabromé.

En 1887 la même réaction fut mise en œuvre par Leroy (2) pour la préparation de différents benzènes bromés et par Ris (3) qui, employant le brome en excès et la ββ-naphtylamine, obtint de ce corps un dérivé huit fois substitué.

MM. Friedel et Silva (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1594) par l'emploi du chlorure d'iode (ClI) ont obtenu à l'aide de ce corps et du propylène ($CH^3 - CH = CH^2$) le chloroiodure de propylène, lequel, traité par un courant de chlore en présence de l'eau, passe à l'état de chlorure de propylène ($CH^3 - CHCl - CH^2Cl$); ce dernier, soumis à 140° en tubes scellés à l'action du protochlorure d'iode, fournit entre autres produits la trichlorhydrine de la glycérine ($CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$). Ce dérivé saponifié par l'eau donne la glycérine.

MM. H. Gautier et Colson (4) ont montré que le perchlorure de phosphore, en agissant sur les carbures aromatiques à chaîne latérale, donne des dérivés substitués dans ces chaînes.

M. Roux (5) se servit du chlorure d'aluminium pour préparer le monobromonaphtalène.

En 1885, M. H. Gautier (6) étudia l'action du chlore sur un groupe de composés aromatiques.

---

(1) Friedel et Craft, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1212.

(2) Leroy, *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 210.

(3) Ris, *Berichte*, t. XX, p. 2621.

(4) H. Gautier et Colson, *Annales de Physique et Chimie*, 6e série, t. XI, p. 19.

(5) Roux, *Annales de Physique et de Chimie*, 6e série, t. XII, p. 347.

(6) H. Gautier, *Annales de Physique et Chimie*, t. XIV, p. 337.

En 1891, M. Mac Kerow [1] reconnut que l'action d'un porteur de chlore ou de brome se trouve absolument entravée lorsqu'il y a dans le même noyau deux ou trois radicaux $AzO^2$.

En 1898, M. Bodronx [2] a étudié l'action du brome, en présence du bromure d'aluminium, sur quelques composés aromatiques.

En 1899, M. Pouret et moi [3] avons montré que le chlorure d'aluminium pouvait avantageusement remplacer l'iode pour la préparation des dérivés chlorés benzéniques et pouvait également servir [4], en partant de ces dérivés chlorés, à préparer les dérivées chlorobromés correspondants.

Tels sont les différents faits observés jusqu'à ce jour dans la chloruration et la bromuration des composés organiques en présence de porteurs de chlore et de brome.

Cet exposé, sommaire mais complet, nous montre que la *série aromatique* dispose d'une foule d'agents de chloruration et de bromuration.

A part l'iode, dont les résultats laissent fort à désirer, dans la série grasse, tous ceux précédemment cités ne s'appliquent qu'à la série aromatique.

Il est frappant, en effet de constater dans une science aussi vaste que la Chimie, surtout lorsque l'on considère les progrès énormes accomplis dans ces derniers temps, une telle inégalité au point de vue de la richesse des méthodes de synthèse suivant qu'on s'adrese à la série acyclique (grasse) ou cyclique (aromatique).

Et pour ne parler ici que de la synthèse des carbures chlorés et bromés, on voit que, si la série aromatique

---

(1) Mac Kerow, *Berichte*, t. XXIV, p. 2935.

(2) Bodroux, *Thèse de Doctorat ès Sciences*. Paris, 1898.

(3) Mouneyrat et Ch. Pouret, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*; 1899.

(4) Mouneyrat et Ch. Pouret, *Bulletin de la Société chimique*; 1898.

n'a que l'embarras dans le choix des porteurs de chlore ou de brome, la série grasse, au contraire, est totalement dépourvue de ces précieux agents de synthèse qui permettent la substitution rapide du chlore ou du brome à l'hydrogène.

Cette lacune tient, je crois, à ce que les corps de la série aromatique se prêtent mieux aux réactions que ceux de la série grasse et à ce que aussi les dérivés polyhalogénés de la série grasse n'ont que très peu d'emploi. Le chercheur toujours en quête de faits nouveaux se dirige avec juste raison dans la voie qui paraît le moins aride; de là le développement rapide de la série aromatique et l'état relativement stationnaire de la série grasse.

A la suite de recherches effectuées à l'aide du chlorure d'aluminium anhydre, j'ai trouvé que ce puissant agent de synthèse, qui a donné, entre les mains de MM. Friedel et Craft, Alphonse Combes, les merveilleux résultats que tout le monde connaît, était un excellent porteur de chlore dans la série acyclique (grasse).

Frappé de la facilité avec laquelle le chlorure d'aluminium permet la chloruration des dérivés chlorés acycliques, je me suis demandé si le bromure d'aluminium anhydre ($AlBr^3$) ne serait pas, dans les mêmes conditions, vis-à-vis des carbures bromés de cette même série, un agent de bromuration.

L'expérience n'a pas tardé à me démontrer que le bromure d'aluminium, agissant sur les carbures d'hydrogène bromés acycliques, se comporte exactement comme le chlorure d'aluminium vis-à-vis ces mêmes carbures chlorés.

J'ai donc fondé, à l'aide de ces deux corps $AlCl^3$ et $AlBr^3$, une méthode de chloruration et de bromuration applicable à toute la série acyclique.

Dans ce travail, bien que cela m'eût été facile, je ne me suis pas attaché à obtenir un très grand nombre de

corps nouveaux : j'ai tenu surtout à montrer la généralité de ces deux méthodes par leur application à divers dérivés de la série grasse.

Mon sujet sera divisé en deux Parties, exposées sous les chefs suivants :

PREMIÈRE PARTIE. — Chloruration.

| | |
|---|---|
| Chap. I................. | Série de l'éthane. |
| Chap. II................ | » du propane |
| Chap. III............... | » du butane. |
| Chap. IV............... | » du pentane. |
| Chap. V................ | » de l'hexane. |

Dans cette première Partie j'étudierai également la préparation de quelques dérivés chlorobromés.

DEUXIÈME PARTIE. — Bromuration.

Cette deuxième Partie comprendra les mêmes Chapitres que la précédente.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la haute direction de M. le professeur Friedel. Ce maître éminent, que j'ai eu la douleur de perdre à la fin de mon Travail, a constamment soutenu mes efforts de ses conseils éclairés et bienveillants. Son souvenir ne s'effacera jamais de ma pensée.

# PREMIÈRE PARTIE.

## CHLORURATION.

## CHAPITRE I.

### SÉRIE DE L'ÉTHANE.

**Action du chlorure d'aluminium sur le chloral anhydre.**

Alphonse Combes (¹), en chauffant à 70° un mélange de chlorure d'aluminium et de chloral anhydres dans des proportions correspondant à l'équation

$$3(CCl^3-COH)+AlCl^3=3(CCl^2=CCl^2)+Al(OH)^3,$$

a obtenu du perchloréthène et une huile qu'il a démontré être un polymère du chloral. En employant des proportions différentes de réactifs et en opérant à la température du bain-marie, je suis arrivé à des résultats qui diffèrent sur certains points de ceux de ce savant.

Dans un ballon parfaitement sec de 1500$^{cc}$ de capacité, j'ai introduit 882$^{gr}$ de chloral anhydre; dans ce ballon refroidi par de l'eau, additionnée de quelques fragments de glace, j'ai ajouté, par petites portions et en remuant chaque fois, 167$^{gr}$ de chlorure d'aluminium très finement pulvérisé et parfaitement anhydre. Après l'introduction complète de ce dernier corps et quelques instants de repos, la masse est devenue complètement solide. Le ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, est alors placé sur un bain-marie; sous l'influence de la chaleur, la masse devient fluide et prend l'aspect d'une huile brune, épaisse, lourde.

(¹) Alphonse Combes, *Ann. de Chim. et Phys.*, 6$^e$ série, t. XII, p. 269.

En même temps un dégagement régulier d'acide chlorhydrique se produit.

Lorsque ce dégagement cesse à peu près complètement on fait couler la masse, encore chaude, dans de l'eau chlorhydrique additionnée de quelques fragments de glace et l'on agite fortement. Des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent; en même temps se fait entendre un bruit analogue à celui qu'on perçoit lorsqu'on trempe un fer rouge dans l'eau froide : indice qu'une grande quantité de chlorure d'aluminium existe encore dans la masse.

Au fond de l'eau est tombée une huile épaisse, lourde, brunâtre qu'on lave à plusieurs reprises, d'abord à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau distillée. Cette huile, ainsi débarrassée du chlorure d'aluminium, est séchée et soumise à la distillation fractionnée, au moyen d'une colonne de Lebel et Henninger à trois boules. Après une série de rectifications on obtient une petite quantité de liquide passant au-dessous de 100°; c'est du chloral non attaqué à 120°-121°, de l'éthylène perchloré ($CCl^2 = CCl^2$) à 159°-160°, une quantité notable de pentachloréthane ($CCl^3 - CCl^2H$) (130gr pour la quantité de chloral employé). Au-dessus de 160° passe une huile épaisse, lourde, à odeur forte, désagréable, prenant à la gorge.

Cette expérience nous montre ce fait intéressant que le chlorure d'aluminium anhydre, agissant sur le chloral, a donné du pentachloréthane, c'est-à-dire qu'une partie du chlorure d'aluminium s'est comportée vis-à-vis du chloral tout comme l'aurait fait le pentachlorure de phosphore, c'est-à-dire qu'on a

$$3(CCl^3 - COH) + (AlCl^3)^2 = Al^2O^3 + (CCl^3 - CCl^2H)^3.$$

Le pentachloréthane ainsi formé, se trouvant en présence de chlorure d'aluminium non altéré, se transforme, ainsi que je vais le démontrer dans la suite, en éthylène per-

chloré ($CCl^2 = CCl^2$) et acide chlorhydrique conformément aux équations suivantes :

(1) $CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3 = CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 + HCl.$
(2) $CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 = CCl^2 = CCl^2 + AlCl^3.$

En un mot, la formation du perchloréthène ne paraît pas directe ; elle n'est que le résultat de la décomposition du pentachloréthane tout d'abord formé.

Quant à l'huile qui passe au-dessus de 160°, elle est identique à celle obtenue par Alphonse Combes.

### Action du chlore sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium.

M. H. Gautier (¹) a montré que le chlore, agissant sur le chloral à la lumière diffuse, donne du tétrachlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de carbonyle.

Vu la propriété que possède le chlorure d'aluminium anhydre d'enlever à une partie du chloral tout son oxygène pour donner, ainsi que l'indique l'expérience précédente, du pentachloréthane et du perchloréthène, j'ai pensé qu'en chlorant le chloral, en présence du chlorure d'aluminium, l'on aurait des résultats tout différents de ceux obtenus par H. Gautier.

Dans un ballon de 1000$^{cc}$ de capacité, plongé dans la glace et surmonté d'un réfrigérant ascendant, j'ai versé 500$^{gr}$ de chloral anhydre ($CCl^3 - COH$), puis, par petites portions et en évitant autant que possible un grand échauffement, 150$^{gr}$ de chlorure d'aluminium parfaitement anhydre et bien pulvérisé. (Dans cette opération, il est nécessaire, comme dans la précédente, de refroidir avec de l'eau glacée, car si on laisse le ballon s'échauffer il se dé-

(¹) M. H. Gautier, *Comptes rendus*, t. CI, p. 1161.

gage des torrents d'acide chlorhydrique et le contenu peut même être projetée au dehors.) Après l'introduction de cette quantité de chlorure d'aluminium, la masse est devenue complètement solide. On porte alors le ballon dans un bain de paraffine maintenue vers 100°. Au bout de quelque temps, le contenu du ballon est devenu complètement fluide; on y ajoute encore, par petites portions, $100^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydre bien pulvérisé.

Dès que la masse est de nouveau fluidifiée, on y lance un courant régulier de chlore parfaitement sec.

Ce gaz est entièrement absorbé, et il se produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps, les parois du ballon ainsi que le tube amenant le chlore dans la masse se recouvrent de magnifiques cristaux blancs à odeur de camphre bien prononcée.

Lorsque le chlore cesse d'être absorbé, la masse est complètement solide; on brise alors le ballon sorti du bain chaud, et l'on projette son contenu, par petites portions, dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique.

Il se dégage de cette décomposition des torrents d'acide chlorhydrique, un peu de chlorure de carbonyle, et il vient surnager à la surface de l'eau une grande quantité d'une poudre blanche à odeur de camphre. On lave à plusieurs reprises cette poudre successivement à l'eau chlorhydrique, à l'eau distillée, à la potasse faible, puis on essore à la trompe.

On sèche entre des doubles de papier filtre, on purifie par sublimation et l'on fait cristalliser dans la ligroïne.

On obtient ainsi de magnifiques cristaux qui fondent en tube capillaire à 187°-188° et entrent en ébullition à 185° à cause de la sublimation.

L'analyse a donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Matière employée ............... | $0^{gr},202$ |
| Chlorure d'argent ............... | $0^{gr},734$ |

soit, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2Cl^6$. |
|---|---|---|
| Cl ............... | 89,892 | 89,90 |

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'air du benzène comme dissolvant :

| | |
|---|---|
| Benzène ....................... | $49^{gr},98$ |
| Substance ..................... | $2^{gr},093$ |
| Point de congélation du benzène pur ......................... | $5°,20$ |
| Point de congélation du benzène tenant les corps en dissolution... | $4°,28$ |

d'où

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2Cl^6$. |
|---|---|---|
| $M = \frac{49 \times 4,386}{5,20 - 4,28} = \frac{49 \times 4,386}{0,92}$ ... | 233 | 237 |

Cette analyse nous montre qu'on a affaire à l'hexachloréthane ($CCl^3 - CCl^3$). C'est là un bon moyen de préparation de ce corps, car les rendements varient entre 75 et 80 pour 100 du poids du chloral employé.

La formation de l'hexachloréthane, dans cette réaction, est facile à expliquer. Nous avons vu, en effet, que le chlorure d'aluminium donnait, en agissant à chaud sur le chloral, du pentachloréthane ($CCl^3 - CCl^2H$), puis que ce dernier corps se dédoublait ultérieurement en acide chlorhydrique et perchloréthène $CCl^2 = CCl^2$.

Le chlore existant dans ce mélange se fixe directement sur ce dernier produit à cause des doubles liaisons éthyléniques. Voici les équations qui rendent compte des faits :

(α) $3(CCl^3 - COH) + 2AlCl^3 = Al^2O^3 + (CCl^3 - CCl^2H)^3$,

(β) $CCl^3 - CCl^2H = HCl + CCl^2 = CCl^2$,

(γ) $CCl^2 = CCl^2 + Cl^2 = CCl^3 - CCl^3$.

La réaction totale peut donc s'écrire

$$(CCl^3 - COH)^3 + (AlCl^3)^2 + Cl^6$$
$$= CCl^3 - CCl^3 + Al^2O^3 + (HCl)^3.$$

### Action du chlorure d'aluminium sur le pentachloréthane. Préparation du perchloréthène.

$$(CCl^2 = CCl^2).$$

Dans les deux expériences précédentes j'ai émis l'hypothèse que le pentachloréthane ($CCl^3 - CCl^2H$) se dédoublait en perchloréthène ($CCl^2 = CCl^2$) et acide chlorhydrique. Si cette hypothèse est exacte, en chauffant ensemble du pentachloréthane ($CCl^3 - CCl^2H$) et du chlorure d'aluminium anhydre, l'on ne doit obtenir que ces deux corps : ($CCl^2 = CCl^2$) et HCl.

C'est en effet ce qui a lieu : dans un ballon bien sec, de $500^{cc}$, surmonté d'un réfrigérant ascendant ou d'un simple tube vertical, on met $200^{gr}$ de pentachloréthane ($C^2Cl^5H$) [provenant de l'action de $PCl^5$ sur le chloral anhydre ($CCl^3 - COH$)], bien privé d'eau, et $10^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. On chauffe au bain-marie. En suivant la marche de la réaction on voit qu'à 70° seulement commence un dégagement d'acide chlorhydrique. Ce dégagement est très rapide si on laisse la température s'élever jusqu'à 100°; à cette température il n'y a pas d'altération; celle-ci se manifeste par une coloration noire de la masse, lorsqu'on a employé un trop grand excès de chlorure d'aluminium.

Lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique cesse, l'opération est terminée. On laisse refroidir, on jette le contenu du ballon dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique afin d'enlever $AlCl^3$. L'huile obtenue est successivement lavée à la potasse et à l'eau distillée.

On obtient ainsi un liquide d'odeur agréable rappelant celle du chloroforme. Il passe tout entier à la distillation

à 120°-121°; sa densité prise à 16° est égale à 1,622. Soumis à l'analyse, il donne :

| | |
|---|---|
| Matière employée............. | $0^{gr},285$ |
| Chlorure d'argent............. | $0^{gr},9725$ |

soit, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2Cl^4$. |
|---|---|---|
| Cl.................. | $85^{gr},02$ | $85^{gr},5$ |

Ce produit a la même densité, le même point d'ébullition (120°-121°) que le corps obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le pentachloréthane

$$(CCl^3 - CCl^2H + KOH = KCl + H^2O + CCl^2 = CCl^2).$$

J'en conclus qu'il répond à la constitution du perchloréthène. Cette préparation est très facile à exécuter; de plus, avec $200^{gr}$ de pentachloréthane $C^2Cl^5H$ j'ai obtenu $155^{gr}$ de perchloréthène, ce qui fait un rendement à peu près théorique de 95 pour 100.

Comment, dans cette réaction, a pris naissance le perchloréthène? Le chlorure d'aluminium se retrouve à la fin de la transformation sous le même état qu'au début, son rôle paraît être un simple rôle de présence. Néanmoins, on voit que, grâce à *cette présence,* il a déterminé entre les deux atomes de carbone, voisins du pentachloréthane $(CCl^3 - CCl^2H)$, le départ d'une molécule d'acide chlorhydrique en empruntant un atome de chlore à l'un des atomes de carbone et l'atome d'hydrogène à l'autre,

$$CCl^2\boxed{Cl} - CCl^2\boxed{H} = HCl + CCl^2 = CCl^2,$$

autrement dit il *a créé une double liaison éthylénique.* Nous verrons que ce n'est là qu'un cas particulier d'une propriété générale de ce corps.

L'hypothèse la plus rationnelle qui se présente à l'esprit, pour expliquer cette action remarquable du chlorure

d'aluminium, est celle qui consiste à admettre qu'il se forme tout d'abord, entre le pentachloréthane et le chlorure d'aluminium, un *composé organométallique* avec départ d'une molécule d'acide chlorhydrique, cet acide ayant pris naissance aux dépens d'un atome de chlore du chlorure d'aluminium et l'atome d'hydrogène du pentachloréthane, ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$CCl^3-CCl^2\,H + AlCl^2\,Cl = CCl^3-CCl^2-AlCl^2 + HCl,$$

puis ce composé organométallique ($CCl^3-CCl^2-AlCl^2$) se décompose sous l'influence de la chaleur pour régénérer le chlorure d'aluminium et du perchloréthène :

$$CCl^2\,Cl-CCl^2-AlCl^2 = CCl^2=CCl^2 + AlCl^3.$$

Le chlorure d'aluminium se trouvant ainsi régénéré, au fur et à mesure du besoin, il en résulte qu'une quantité relativement faible de ce corps suffit pour transformer des quantités relativement considérables de pentachloréthane.

*Remarque.* — Cherchant à me rendre compte de la fixité du chlore sur le pentachloréthane, je me suis demandé si, en chauffant en tubes scellés le pentachloréthane seul, l'on n'arriverait pas à ($CCl^2=CCl^2$).

A cet effet j'ai placé dans des tubes scellés résistants une petite quantité de pentachlorétane, je laissais au-dessus du liquide un espace égal à environ dix fois l'espace occupé par celui-ci, de façon à diminuer la tension produite par l'acide chlorhydrique qui était susceptible de se former.

Ces tubes ont été portés dans un bain d'huile pendant dix heures à 250°. A l'ouverture après refroidissement il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après avoir laissé échapper ce gaz, j'ai refermé les tubes et je les ai de nou-

veau soumis à l'action de la chaleur, pendant le même temps, à la même température.

A l'ouverture j'ai eu très peu de gaz HCl; celui qui tend à se former doit probablement se combiner à ($CCl^2 = CCl^2$) produit. Quoi qu'il en soit, même en séparant, après chaque chauffe, le corps $CCl^2 = CCl^2$ formé et soumettant de nouveau le $CCl^3 - CCl^2H$ qui reste à l'action de la chaleur, on obtient de très faibles rendements en bichlorure de carbone.

Comme on le voit, par l'action de la chaleur seule, le chlore dans le pentachloréthane ne se laisse pas facilement séparer du carbone auquel il est fixé.

### Action du chlore sur le pentachloréthane en présence du chlorure d'aluminium. Préparation de l'hexachloréthane $C^2Cl^6$.

L'expérience précédente nous a montré que du chlorure d'aluminium agissant sur le pentachloréthane donnait du perchloréthène, c'est-à-dire créait une double liaison éthylénique. Il est évident que si l'on fait arriver du chlore dans un tel mélange cet halogène va se fixer, en rompant les doubles liaisons au fur et à mesure de leur formation, pour nous amener ici au dernier terme de la chloruration, c'est-à-dire à de l'hexachloréthane ($CCl^3 - CCl^3$)

$$CCl^2 = CCl^2 + Cl^2 = CCl^3 - CCl^3.$$

C'est ce que l'expérience vérifie pleinement.

Avec le dispositif de l'expérience précédente et en opérant à la même température (100°), faisons arriver dans le mélange ($CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3$) un courant de chlore parfaitement sec. Le chlore est complètement absorbé et des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent. Au bout de quatre heures environ, le contenu du ballon est complètement solide. On le brise alors et l'on projette son contenu dans l'eau chlorhydrique, afin de détruire le

chlorure d'aluminium. Au-dessus de l'eau vient surnager une poudre blanche d'odeur camphrée. On la purifie comme il a été dit à propos du chloral, et on a fait cristalliser dans la ligroïne. Ce corps fond à 187°-188°; l'analyse lui assigne la formule $C^2Cl^6$ : c'est, en effet, de l'hexachloréthane. Dans cette réaction, il ne se forme que de l'acide chlorhydrique et ce composé. C'est là son meilleur procédé de préparation ; les rendements sont théoriques.

Voici la série des réactions d'où résulte l'hexachloréthane

α. $CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3 = CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 + HCl$,
β. $CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 = AlCl^3 + CCl^2 = CCl^2$,
θ. $CCl^2 = CCl^2 + Cl^2 = CCl^3 - CCl^3$.

Cette réaction (et toutes celles qui vont suivre) nous montre nettement *que le chlorure d'aluminium est chlorurant, parce qu'il jouit de la propriété de créer une double liaison éthylénique sur les carbures d'hydrogène chlorés.*

**Action du brome sur le pentachloréthane en présence du chlorure d'aluminium. Préparation du dibromotétrachloréthane ($CCl^2Br - CCl^2Br$).**

Reprenons l'expérience précédente et, dans le mélange ($CCl^3 - CCl^2H$ 202gr,5 + $AlCl^3$ 10gr) porté à 100°, faisons arriver, non plus du chlore, mais, à l'aide d'un entonnoir à robinet passant dans le bouchon du ballon, du brome parfaitement sec et cela goutte à goutte. Le brome est immédiatement absorbé et il ne se dégage que de l'acide chlorhydrique entraînant un peu de brome. Le contenu du ballon est entièrement solide lorsque l'on a ajouté environ 185gr-190gr de brome. Le produit obtenu coloré en rouge par un excès d'halogène est jeté par petites portions dans de l'eau distillée additionnée d'acide chlorhydrique afin de dissoudre le chlorure d'aluminium, lavé à l'eau

distillée puis avec une solution faible de potasse afin d'enlever le brome en excès. La masse à peu près incolore est essorée à la trompe.

On en dissout une portion dans le benzène; par évaporation lente de cette solution, on obtient des cristaux très nets, parfaitement définis. Leur forme cristalline fut déterminée par M. Friedel; ce sont des prismes orthorhombiques.

Ces cristaux, d'odeur légèrement camphrée, perdent rapidement leur transparence par suite de leur grande tendance à la sublimation. Chauffés en tube capillaire ils commencent à perdre du brome vers 220°-225°.

L'analyse donne :

| | |
|---|---|
| Matière employée | gr 0,28 |
| Chlorure et bromure d'argent | 0,839 |
| 0gr,68 de matière (AgCl + AgBr) éprouvent une perte de poids égale à | 0,061 |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2Cl^4Br^2$. |
|---|---|---|
| Cl | 43,1 | 43,5 |
| Br | 48,5 | 49 |

Le poids moléculaire déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène comme dissolvant donne :

| | |
|---|---|
| Substance employée | 2gr,895 |
| Benzène | 50gr,757 |
| Point de congélation du benzène pur | 5°,18 |
| Point de congélation du benzène avec le corps en dissolution | 4°,31 |

d'où

| | Calculé pour $C^2Cl^4Br^2$. |
|---|---|
| $M = \frac{49 \times 5,7}{0,87} = 321$ | 326 |

La formule montre que nous nous trouvons bien en présence du corps $C^2 Cl^4 Br^2$. On sait que ce composé peut se présenter sous deux formes isomériques

$$CCl^2Br - CCl^2Br \quad \text{et} \quad CCl^3 - CClBr^2$$

J'ai identifié le produit obtenu dans cette opération avec celui préparé en partant du perchloréthène et du brome, c'est-à-dire ($CCl^2Br - CCl^2Br$); pour obtenir ce dérivé j'ai pris du perchloréthène ($CCl^2 = CCl^2$), 20gr, auquel j'ai ajouté un excès de brome et exposé le tout au soleil; au bout de quelques jours j'ai eu de gros cristaux que j'ai essorés, lavés à la soude puis à l'eau distillée et fait cristalliser dans le benzène. Ces cristaux, de même que ceux que j'ai obtenus dans la préparation précédente, examinés par M. Friedel, répondent à des prismes orthorhombiques. Chauffés en tubes capillaires ils commencent à perdre du brome à 220°-225° tout comme ceux que j'ai eus; une telle concordance me permet de dire que le dibromotétrachloréthane obtenu dans l'opération précédente est le dibromotétrachloréthane symétrique ($CCl^2Br - CCl^2Br$). Il provient de la fixation du brome sur le perchloréthène au fur et à mesure de la formation de ce dernier sous l'influence de $AlCl^3$ :

$$CCl^2 = CCl^2 + Br^2 = CCl^2Br - CCl^2Br.$$

### Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'éthylène ($CH^2Cl - CH^2Cl$).

Les expériences précédentes nous ont montré que le chlorure d'aluminium anhydre, agissant sur un carbure d'hydrogène chloré ($CCl^3 - CCl^2H$) ne renfermant qu'un atome d'hydrogène à côté de plusieurs atomes de chlore, détermine le départ d'une molécule d'acide chlorhydrique avec création d'une *double liaison éthylénique*. Au lieu de traiter un tel composé par le chlorure d'aluminium,

faisons-le agir sur un dérivé chloré renfermant sur deux atomes de carbone voisins, placés côte à côte, à la fois du chlore et de l'hydrogène ($CH^2Cl - CH^2Cl$). On conçoit que dans un tel composé il puisse y avoir départ de 2 molécules d'acide chlorhydrique avec création d'une *triple liaison acétylénique*.

Pour cette vérification 200$^{gr}$ de chlorure d'éthylène ($CH^2Cl - CH^2Cl$) parfaitement secs ont été placés avec 25$^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé dans un ballon de 250$^{cc}$ de capacité également bien privé de toute trace d'eau et surmonté d'un réfrigérant ascendant à bon fonctionnement. A l'aide d'un bain-marie on porte le ballon à la température de 80°-85°; un abondant dégagement d'acide chlorhydrique se produit. Si l'on dirige les produits gazeux de la réaction dans de la potasse étendue afin de retenir l'acide chlorhydrique, il s'échappe un corps gazeux que la potasse ne peut absorber. Ce gaz recueilli sur la cuve à eau dans un tube d'essai, brûle avec dépôt de charbon et si on le dirige dans un tube long sur les parois duquel on a fait couler du chlorure cuivreux ammoniacal, on obtient un précipité rouge. Ce gaz est un carbure acétylénique.

Pour en déterminer la nature, je l'ai dirigé dans du brome où il s'est absorbé. Le brome, traité par la potasse, laisse un liquide huileux, incolore, plus lourd que l'eau, dont la densité à 16° est égale à 2,969; il donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance........................ | 0$^{gr}$,276 |
| Ag Br.......................... | 0$^{gr}$,468 |

en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2H^2Br^4$. |
|---|---|---|
| Br.............. | 92$^{gr}$,1 | 92$^{gr}$,4 |

Nous voyons donc que ce corps gazeux est de l'acétylène ($CH \equiv CH$) dont la formation s'explique par départ de

2 molécules d'acide chlorhydrique, aux dépens de 2 atomes d'hydrogène placés respectivement sur des atomes de carbone voisins mais différents.

Voici du reste les équations qui rendent compte de la formation de ce gaz :

$$(\alpha)\quad \left\{ \begin{array}{l} CH^2Cl - CH^2Cl + (AlCl^3)^2 \\ \quad = AlCl^2 - CHCl - CHCl - AlCl^2 + (HCl)^2, \end{array} \right.$$

$$(\beta)\quad AlCl^2 - CH\,Cl - CH\,Cl - AlCl^2 = (AlCl^3)^2 + CH \equiv CH.$$

On voit donc que, suivant le chlorure organique employé, le chlorure d'aluminium peut créer une double ou triple liaison. Je dirai tout de suite que la formation de triples liaisons n'a lieu que dans la série de l'éthane. Pour les séries supérieures (propane, butane, etc.) nous verrons que malgré leur formation possible elles n'ont jamais lieu.

### Action du chlore sur le chlorure d'éthylène en présence du chlorure d'aluminium.

Si, dans le mélange chlorure d'éthylène et chlorure d'aluminium porté à température convenable, on dirige un courant de chlore parfaitement sec, cet halogène doit se combiner à l'acétylène au fur et à mesure de sa formation.

Pour effectuer cette réaction on prend les mêmes proportions de réactifs ($200^{gr}$ $CH^2Cl - CH^2Cl + 25^{gr}$ $AlCl^3$) que précédemment.

Le ballon, chauffé au bain-marie, est surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical communiquant avec une série de laveurs à eau destinés à retenir les produits volatils entraînés.

A l'aide d'un tube, coudé à angle droit et plongeant jusqu'à $1^{cm}$ du fond du ballon, on fait arriver un courant de chlore parfaitement sec. Ce courant est maintenu deux

ou trois heures, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'halogène ne soit plus sensiblement absorbé. A ce moment le contenu du ballon est versé par petites portions dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. L'huile noirâtre tombée au fond du matras est entraînée à la vapeur d'eau, agitée avec de la potasse afin d'enlever le chlore, puis à l'eau distillée, enfin séchée au chlorure de calcium. Le liquide incolore ainsi obtenu est soumis à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à quatre boules.

Entre 84° et 90° distille une assez grande quantité de liquide, puis le thermomètre monte jusqu'à 130°; le reste du produit passe tout entier entre 130°-150°.

La portion recueillie entre 84°-90° est constituée par du chlorure d'éthylène $CH^2Cl.CH^2Cl$ non attaqué. Quant à celle recueillie entre 130°-150° on la soumet de nouveau à la distillation; après une série de rectifications on obtient deux liquides : l'un passant entre 130°-136°, l'autre entre 145°-147°.

Le liquide recueilli entre 130°-136°, soumis à l'analyse, donne :

| | |
|---|---|
| Substance | 0gr,225 |
| Chlorure d'argent | 0gr,766 |

d'où :

| Pour 100. | Trouvé. | Calculé pour $C^2H^2Cl^4$. |
|---|---|---|
| Cl | 84,2 | 84,5 |

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène comme dissolvant :

| | |
|---|---|
| Substance | 2gr,277 |
| Benzène | 46gr,500 |
| Point de congélation du benzène pur | 5°,18 |
| Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution | 3°,85 |

d'où :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2H^2Cl^4$. |
|---|---|---|
| $M = 49\frac{4,5}{1,33}$........ | 165 | 168 |

Comme on le voit, ce liquide n'est autre chose que le tétrachlorure dissymétrique ($CH^2Cl - CCl^3$) déjà obtenu par Laurent dans la chloruration directe du chlorure d'éthylène.

Le liquide passant entre 145°-147° possède une odeur chloroformée très marquée et donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance........................ | 0gr,214 |
| Chlorure d'argent.............. | 0gr,728 |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2H^2Cl^4$. |
|---|---|---|
| Cl.............. | 84,1 | 84,52 |

pour le poids moléculaire, on a :

| | |
|---|---|
| Substance...................... | 2gr,326 |
| Benzène........................ | 49gr,500 |
| Point de congélation du benzène pur.......................... | 5°,18 |
| Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution.. | 3°,78 |

d'où :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2H^2Cl^4$. |
|---|---|---|
| $M = 49\frac{4,7}{1,4}$........ | 164 | 168 |

Ce dernier liquide est constitué par du tétrachlorure d'acétylène ($CHCl^2 - CHCl^2$); il résulte de la fixation du chlore sur l'acétylène provenant de la décomposition de

$CH^2Cl . CH^2Cl$ sous l'influence de $AlCl^3$ :

$$CH \equiv CH + Cl^4 = CHCl^2 - CHCl^2.$$

Sa densité à 16° est égale à 1,599.

Le tétrachlorure d'acétylène formé dans cette opération, bien qu'il soit le principal produit de la réaction, est loin de répondre au rendement théorique. J'ai essayé dans diverses expériences, tout en saturant de chlore, à faire varier soit la température, soit la quantité de chlorure d'aluminium. Je n'ai jamais pu, dans ces diverses tentatives, obtenir en ($CHCl^2 - CHCl^2$) plus du quart du rendement théorique par rapport à ($CH^2Cl . CH^2Cl$).

#### Chloruration de l'acétylène.

Dans la chloruration de $CH^2Cl - CH^2Cl$ en présence de $AlCl^2$, c'est-à-dire dans la fixation du chlore sur l'acétylène naissant, je n'ai jamais eu d'explosion. Cependant on sait que le chlore et l'acétylène mélangés dans les conditions ordinaires font toujours explosion. Frappé de ce fait, je me suis demandé si, en augmentant la quantité d'acétylène dans l'expérience précédente, l'on n'augmenterait pas, par cela même, les rendements en ($CHCl^2 . CHCl^2$).

Pour cela, j'ai pris un ballon bien sec de 500$^{cc}$ de capacité, dans lequel j'ai introduit 300$^{gr}$ de $CH^2Cl - CH^2Cl$ bien privé d'eau et 30$^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé; ce ballon est fermé par un bouchon à trois trous, dont l'un reçoit un réfrigérant ascendant vertical, les deux autres, deux tubes coudés à angle droit plongeant jusqu'à 1$^{cm}$ du fond du ballon. Du réfrigérant part un tube deux fois recourbé plongeant jusqu'à la partie inférieure d'un laveur *complètement* rempli d'une solution de potasse et *librement* ouvert à l'air.

Le ballon étant porté à l'aide d'un bain-marie à 70°-75°, j'ai lancé dans celui-ci un courant de chlore bien sec.

L'appareil à acétylène, non relié au ballon, a été également mis en marche. Au bout de cinq à six minutes, je l'ai relié au deuxième tube coudé à angle droit. Dès que l'acétylène arrive dans le ballon rempli de chlore, on voit jaillir des flammes; celles-ci cessent au bout de quelques secondes et la réaction se continue très régulièrement.

Le contenu du ballon augmente rapidement de volume. Il est à noter que si l'on fait arriver trop rapidement l'acétylène, le gaz qui s'échappe du laveur à potasse s'enflamme directement à l'air avec dépôt abondant de charbon. Un courant relativement lent et régulier est nécessaire pour qu'aucune flamme ne se produise à la sortie du laveur.

Lorsque le ballon est plein, ce qui dans l'expérience demande environ six heures, on arrête le courant d'acétylène et l'on continue encore cinq minutes à faire passer le chlore afin de bien chasser toute trace d'acétylène. On démonte l'appareil, on jette le contenu du ballon dans l'eau glacée additionnée de HCl, on décante l'huile, on entraîne à la vapeur; on lave successivement à la potasse, à l'eau distillée, puis on sèche et l'on distille.

Par distillation fractionnée, on sépare trois liquides : l'un passant entre 84°-90°, c'est du ($CH^2Cl.CH^2Cl$) inaltéré; l'autre en petite quantité entre 130°-136°, c'est du $CH^2Cl.CCl^3$; le troisième, de beaucoup le plus abondant, passe après rectification à 147°; c'est du tétrachlorure d'acétylène ($CHCl^2 — CHCl^2$); ce dérivé, dont la densité à 16° est égale à 1,599 ainsi que je vais dans la suite le démontrer, est identique à celui que j'ai obtenu par fixation directe du chlore sur l'acétylène à l'abri de l'oxygène; or ce dernier répond à la constitution

$$CHCl^2 — CHCl^2$$

et bout également à 147°

$$CH \equiv CH + Cl^4 = CHCl^2 — CHCl^2.$$

Le corps que j'ai est donc bien le tétrachlorure d'acétylène symétrique. Comme on le voit, on obtient ainsi d'assez grandes quantités de tétrachlorure, car nous avons deux réactions qui tendent vers le même but : l'une fixation de chlore sur l'acétylène

$$CH \equiv CH + Cl^4 = CHCl^2 - CHCl^2,$$

l'autre chloruration de $CH^2Cl - CH^2Cl$.

En présence de ces faits, je me suis demandé si c'était au chlorure d'éthylène ou au chlorure d'aluminium qu'on devait attribuer la propriété d'empêcher l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène.

Pour résoudre la question, j'ai procédé par élimination :

α. Dans l'expérience précédente, j'ai remplacé le chlorure d'éthylène par le tétrachlorure de carbone additionné de $AlCl^3$. J'ai eu, en opérant comme précédemment, les mêmes phénomènes : flammes dès l'arrivée de l'acétylène, les gaz brûlent à la sortie du laveur à potasse si l'acétylène passe trop rapidement. On obtient, en opérant pendant le même temps, autant de tétrachlorure d'acétylène que tout à l'heure. Le chlorure d'éthylène n'est donc pas le corps qui empêche l'explosion.

β. Restait le chlorure d'aluminium auquel on aurait été tenté d'attribuer le pouvoir chlorurant sans explosion. Pour le vérifier, je fis passer, dans les mêmes conditions que précédemment, du chlore et de l'acétylène dans du tétrachlorure de carbone pur, exempt de chlorure d'aluminium. J'eus les mêmes phénomènes que dans l'expérience précédente, et, en prenant les mêmes précautions pour l'arrivée des gaz, je n'eus aucune explosion. En faisant passer pendant le même temps le chlore et l'acétylène, j'eus à peu près la même quantité de $(CHCl^2 - CHCl^2)$.

Ces deux expériences montrent que ni le chlorure d'éthylène, ni le chlorure d'aluminium ne sont les corps qui empêchent l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène. A la suite de ces expériences, et ayant remarqué que des flammes se produisaient dans le ballon dès l'arrivée de l'acétylène, il était à supposer que ces flammes étaient dues à l'air contenu dans le tube à angle droit amenant l'acétylène dans la masse. En un mot, l'air devait être la cause de l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai fait bouillir de l'eau distillée saturée de sel marin afin de la priver d'air. Les deux appareils, chlore et acétylène, mis en marche, débouchent tous deux sous deux tets à gaz différents, sur cette cuve à eau salée. Lorsqu'on suppose que les deux appareils sont complètement privés d'air, c'est-à-dire au bout de cinq minutes environ de marche, on prend un tube d'essai, que l'on remplit exactement d'eau salée, on ferme parfaitement le tube avec le pouce, en ayant soin de ne laisser aucune trace d'air.

Ce tube, ainsi préparé, est entouré d'une gaine de toile métallique et rempli à moitié d'acétylène exempt d'oxygène; on achève de le remplir de chlore. On porte ensuite le tube, exactement bouché, plein de chlore et d'acétylène, dans un verre à pied contenant de l'eau bouillie. On abandonne pendant quelque temps ce mélange à la lumière du jour. On voit bientôt l'eau faire ascension dans le tube (cela demande un certain temps) et quelques gouttelettes huileuses s'accoler aux parois du tube et tomber au fond du verre. J'ai préparé de cette façon environ 100 tubes d'essai et réuni, au moyen de l'éther, le liquide huileux résultant de la combinaison. La solution éthérée, séchée, distillée au bain-marie, laisse un liquide d'odeur chloroformée bouillant exactement à 147°; c'est du tétrachlorure d'acétylène résultant de la fixation directe du chlore

sur l'acétylène

$$CH \equiv CH + Cl^4 = CHCl^2 - CHCl^2.$$

Cette expérience, quoique très décisive, je l'ai répétée sur un plus grand volume de gaz. J'ai pris un flacon de $5^{lit}$ de capacité fermé par un bouchon percé de trois trous, exposé à la lumière diffuse, relié à un flacon laveur, lequel est complètement rempli de potasse et librement ouvert à l'air.

J'ai d'abord lancé dans ce flacon un courant de chlore et de gaz carbonique, de façon à bien chasser l'air. D'un autre côté, j'ai mis en marche l'appareil à acétylène non relié au flacon. Lorsque, dans les divers appareils, toute trace d'air est chassée, à l'aide d'un système de robinets, on arrête le courant de gaz carbonique et l'on adapte l'appareil à acétylène en ayant soin d'éviter une rentrée d'air. Dans ces conditions, je n'ai eu ni flammes, ni explosion. Au bout de quelque temps, le fond du flacon fut recouvert d'un liquide huileux à odeur de chloroforme passant exactement à 147°. C'est du tétrachlorure d'acétylène

$$CHCl^2 - CHCl^2.$$

Ces deux expériences sont suffisamment affirmatives pour nous permettre de tirer la conclusion suivante : *Un mélange de chlore et d'acétylène, exposé à la lumière diffuse, se combine toujours sans explosion, pour donner du tétrachlorure d'acétylène, pourvu que ce mélange ne renferme pas d'oxygène libre ou de gaz susceptible d'en fournir.*

La présence de l'oxygène est, en effet, nécessaire et suffisante pour qu'il y ait explosion.

Remplissons, comme tout à l'heure, un tube d'essai d'eau bouillie saturée de sel marin, en ayant soin de laisser entre le pouce et le liquide une bulle d'air. Remplissons ce tube à moitié d'acétylène, puis faisons arriver

du chlore. Dès que la première bulle de chlore arrive au contact de l'acétylène, une flamme jaillit dans le tube et une détonation se fait entendre; les détonations, très faibles dans le cas d'un tube d'essai, peuvent devenir formidables si l'on opère sur de grands volumes de gaz. Reprenons le flacon de $5^{lit}$ qui nous a servi dans l'expérience précédente. Ce flacon étant rempli, avec les précautions citées plus haut, de chlore et d'acétylène, mettons-le en communication, à l'aide d'un tube coudé passant dans le bouchon et muni d'un robinet, avec un gazomètre à oxygène ou simplement avec l'atmosphère. Dès que nous ouvrons le robinet, nous voyons une flamme sillonner le tube; en même temps une violente détonation se fait entendre et le flacon vole en éclats. Nous pouvons donc dire *qu'un mélange de chlore et d'acétylène, exposé à la lumière diffuse, fait certainement explosion si ce mélange renferme de l'oxygène libre ou un gaz susceptible d'en fournir.*

L'explosion est due à l'acétylène monochloré qui prend feu directement à l'air.

**Préparation du tétrachlorure d'acétylène**

$$CHCl^2 - CHCl^2.$$

Comme conséquence des deux conclusions auxquelles je suis arrivé précédemment, on doit, pour éviter les explosions dans la chloruration de l'acétylène, s'arranger pour exclure toute rentrée d'air dans le vase où s'effectue la combinaison des deux gaz.

Pour cela, on prend un ballon de $700^{cc}$ de capacité, plongeant dans un bain-marie et fermé par un bouchon de caoutchouc à trois trous. Dans l'un d'eux passe un réfrigérant ascendant communiquant, par l'intermédiaire d'un tube deux fois coudé à angle droit, jusqu'au fond d'un flacon laveur *librement ouvert à l'air* et *complètement*

*rempli* d'une solution de potasse. Si l'on a des raccords à faire, soit au réfrigérant, soit au tube coudé, il faut absolument exclure le caoutchouc ; celui-ci, sous des influences diverses, se ronge au bout de quelque temps ; une fissure se produit et l'appareil, mis ainsi en communication directe avec l'atmosphère, fait à coup sûr explosion. A la place du caoutchouc on prendra des bouchons de liège trempés dans la paraffine.

Les deux autres trous du bouchon reçoivent chacun un tube coudé à angle droit plongeant jusqu'à $1^{cm}$ du fond du ballon. Chacun de ces tubes est relié par l'intermédiaire d'un bouchon de liège paraffiné à un tube à robinet. L'un d'eux amène le chlore, l'autre l'acétylène.

Il est à remarquer qu'on amènerait toujours de l'air, dans le ballon où s'effectue la chloruration, soit en changeant un appareil à chlore épuisé, soit en changeant un appareil à acétylène. Pour obvier à cet inconvénient, on prend deux ballons à chlore communiquant à l'aide d'un tube en (T) avec un laveur à eau et à acide sulfurique,, ce dernier se trouvant évidemment relié au tube à robinet destiné à amener l'halogène dans le ballon. Lorsque l'un des appareils cessera de fonctionner, on fermera avec une bonne pince la branche du (T) à laquelle il se trouve relié. Le second appareil à chlore, ayant été mis en marche lorsque l'air qu'il peut contenir en sera complètement expulsé, on le reliera à la branche du tube en (T) [1] qui lui convient. En ouvrant la pince de ce tube on fera arriver, dans le ballon à chloruration, du chlore complètement exempt d'air.

L'acétylène étant produit par de l'eau tombant goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à pointe effilée et recourbée sur du carbure de calcium, doit lui aussi être privé de

[1] Il vaudrait mieux, au point de vue de la sûreté, remplacer toutes les pinces par des tubes munis de robinet.

toute trace d'oxygène. Comme pour le chlore, on accouple à un même tube en (T) deux flacons producteurs de gaz. La troisième branche du tube est reliée à un laveur à pyrogallate de potasse destiné à retenir l'oxygène qui pourrait s'échapper du carbure, puis à un laveur à acide sulfurique qui retiendra l'humidité. Ce dernier laveur est mis en communication avec l'une des branches d'un autre tube en (T); par la seconde branche de ce tube arrive un courant de gaz carbonique. La troisième branche, par l'intermédiaire du tube à robinet, conduit l'un quelconque de ces gaz dans le ballon. Pour mettre l'appareil en marche on lance dans le ballon, en ouvrant et fermant les pinces qu'il convient, du chlore et du gaz carbonique; l'appareil à acétylène étant détaché, on le met également en marche de façon à chasser l'air qu'il renferme. Au bout de deux ou trois minutes, lorsqu'on suppose que toute trace d'air est chassée dans les divers appareils, on arrête le courant de gaz carbonique, en fermant la pince du tube qui l'amène; on adapte l'appareil à acétylène à l'autre branche du tube en (T); en ouvrant la pince de ce tube l'acétylène arrive dans le ballon d'une façon régulière et relativement lente.

On peut ainsi, grâce à ce dispositif très simple, amener dans un même vase du chlore et de l'acétylène parfaitement débarrassés de toute trace d'air. Il est indispensable de prendre toutes ces précautions, car les explosions qui pourraient résulter d'une négligence sont très dangereuses. Pour plus de prudence, on peut même placer devant le vase où s'effectue la chloruration un panneau en bois.

Lorsque le ballon dans lequel on avait, avant la chloruration, placé environ 300$^{gr}$ de $CH^2Cl.CH^2Cl$ bien sec, 30$^{gr}$ de $AlCl^3$ anhydre et bien pulvérisé maintenu à la température de 55°-60°, est à peu près plein de liquide, on arrête le courant d'acétylène, on ferme le robinet à chlore et on lance un courant de gaz carbonique de façon à

chasser de l'appareil toute trace d'acétylène. $AlCl^3$ est ajouté afin d'augmenter les rendements, car $CH^2Cl.CH^2Cl$ se transforme, sous l'influence du chlore, en tétrachlorure d'acétylène ($CH^2Cl.CH^2Cl$).

Alors on démonte le réfrigérant et l'ensemble des tubes amenant les gaz dans le ballon, on jette le contenu de celui-ci dans de l'eau glacée additionnée de HCl. Le liquide huileux obtenu est entraîné à la vapeur, séché et distillé. La portion passant entre 145°-147° est entièrement constituée par du tétrachlorure d'acétylène ($CHCl^2 — CHCl^2$). C'est là un excellent procédé de préparation de ce corps, car en vingt-quatre heures, avec un appareil bien monté, on peut facilement obtenir 1$^{kg}$ de ce produit.

Il est à remarquer (bien que la préparation que je viens de signaler soit la meilleure, car on a, comme je l'ai déjà dit, deux réactions tendant vers la production du même corps) qu'on peut remplacer le chlorure d'éthylène par du tétrachlorure de carbone $CCl^4$ et supprimer $AlCl^3$. Le mieux serait d'employer un liquide neutre, qui serait susceptible de dissoudre à la fois le chlore et l'acétylène; l'acétone réunit ces conditions, mais le chlore l'attaque. On peut encore, toujours avec le même dispositif, les mêmes précautions et à la lumière diffuse, faire arriver le chlore et l'acétylène dans un grand flacon où s'effectuera la combinaison.

### Action du chlore sur le tétrachlorure d'acétylène en présence du chlorure d'aluminium.

250$^{gr}$ de tétrachlorure d'acétylène bien sec et 30$^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé sont placés dans un ballon de 300$^{cc}$ de capacité, plongeant dans un bain de paraffine. Ce ballon étant surmonté d'un réfrigérant ascendant, à l'aide d'un tube coudé à angle droit

on y fait arriver jusqu'au fond un courant de chlore bien sec.

Le ballon étant maintenu à 100°, l'absorption du chlore est très faible, à peu près nulle; il ne se forme que des quantités infimes d'hexachloréthane.

Élevons la température à 118°-120° et agitons. L'absorption du chlore devient alors très rapide et en peu de temps le ballon est rempli d'une substance blanche à odeur de camphre très marquée. Lorsque la masse est complètement solide, on arrête le courant de chlore, on brise le ballon et l'on jette son contenu par petites portions dans l'eau chlorhydrique afin de détruire $AlCl^3$. On lave à l'eau distillée, à la potasse ou encore à la trompe, on sublime et l'on fait cristalliser dans la ligroïne. Ce corps fond à 187°-188°. L'analyse donne :

| | |
|---|---|
| Substance | $0^{gr},21$ |
| Ag Cl | $0^{gr},761$ |

d'où en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2Cl^6$. |
|---|---|---|
| Cl | 89,6 | 89,8 |

Ce corps est donc de l'hexachloréthane ($CCl^3 - CCl^3$).

C'est également là un bon moyen de préparation de ce corps; on a au moins 80 pour 100 du rendement théorique. Les réactions qui lui donnent naissance sont les suivantes :

$$(\alpha) \quad \left\{ \begin{array}{l} CHCl^2 - CHCl^2 + (AlCl^3)^2 \\ \quad = AlCl^2 - CClCl - CClCl - AlCl^2 + 2(HCl). \end{array} \right.$$

$$(\beta) \quad \left\{ \begin{array}{l} AlCl^2 - CClCl - CClCl - AlCl^2 + Cl^4 \\ \quad = (AlCl^3)^2 + CCl^3 - CCl^3. \end{array} \right.$$

Cette réaction nous a montré que la température de chloruration n'est pas la même pour deux dérivés inégalement chlorés de la série de l'éthane. Nous avons vu, en

effet, par les expériences qui ont précédé, que la température de chloruration du chlorure d'éthylène

$$(CH^2Cl - CH^2Cl)$$

pour donner ($CHCl^2 - CHCl^2$) était 85°-90°, tandis que celle du tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2 - CHCl^2$, pour donner $CCl^3 - CCl^3$, était de 118°-120°, c'est-à-dire bien différente de la première. Cela nous explique pourquoi le chlorure d'éthylène chloré à température déterminée 85°-90° donne exclusivement du tétrachlorure d'acétylène sans trace d'hexachloréthane.

Nous pouvons donc dire que *la température de chloruration pour deux dérivés chlorés différents de l'éthane est en raison directe du nombre d'halogènes contenus dans ces deux corps.*

Nous voyons que, grâce au chlorure d'aluminium, on peut facilement remplacer tous les atomes d'hydrogène de l'éthane par du chlore, le résultat de la chloruration étant simplement *fonction de la température.*

**Action du brome sur le tétrachlorure d'acétylène en présence du chlorure d'aluminium.**

Dans un ballon de 500$^{cc}$ de capacité, parfaitement sec, surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical, j'ai placé 188$^{gr}$ (une molécule) de tétrachlorure d'acétylène

$$(CHCl^2 - CHCl^2)$$

dépourvu de toute trace d'eau, 220$^{gr}$ de brome parfaitement sec, et 25$^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. A l'aide d'un bain de paraffine, j'ai porté le ballon à la température de 105°-110, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Un abondant dégagement d'acides chlorhydrique et bromhydrique se produit; on maintient à 105°-110° jusqu'à ce que tout le brome ait disparu. Ce terme est facile à reconnaître car à l'atmosphère

rougeâtre du ballon a succédé une atmosphère parfaitement incolore. La réaction est alors terminée, on cesse de chauffer.

A côté d'une petite quantité d'un liquide noirâtre, la plus grande partie du contenu du ballon est constituée par un corps solide cristallin en écailles. On brise le ballon, on lave ces écailles à l'eau distillée, à la soude et l'on essore à la trompe. Après dessiccation, on dissout dans le benzène et l'on décolore par le noir animal; on filtre et, par évaporation du dissolvant, on obtient de magnifiques cristaux transparents d'odeur légèrement camphrée. Abandonnés à l'air pendant quelque temps, ces cristaux deviennent complètement opaques.

Chauffés en tubes capillaires, la masse a complètement disparu à 335° en commençant à perdre du brome à 200°.

Ces cristaux renferment du chlore et du brome. Ils donnent à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Matière employée.............. | $0^{gr},288$ |
| Mélange de (Ag Cl + Ag Br)..... | $0^{gr},769$ |

$0^{gr},558$ de ce mélange éprouvent, par le chlore, une perte de poids égale à $0^{gr},076$; soit, en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie pour $C^2Br^3Cl^3$. |
|---|---|---|
| Br.................. | $65^{gr},2$ | $64^{gr},8$ |
| Cl.................. | $27^{gr},8$ | $28^{gr},7$ |

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide du bromure d'éthylène comme dissolvant.

| | |
|---|---|
| Poids du corps.............. | $3^{gr},7045$ |
| Poids de $C^2H^4Br^2$............ | $85^{gr},357$ |
| Point de congélation de $C^2H^4Br^2$ pur....................... | $9°,83$ |
| Point de congélation de $C^2H^4Br^2$ avec corps................. | $8°,4$ |

d'où

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2Cl^3Br^3$. |
|---|---|---|
| $M = 119 \frac{4,32}{1,40}$ ............. | 367 | 370 |

Cette analyse nous montre que nous avons affaire à du tribromotrichloréthane.

---

## CHAPITRE II.

### SÉRIE DU PROPANE.

---

J'ai voulu voir si la méthode de chloruration précédemment décrite s'applique avec un égal succès à la série du propane. Pour cela, je suis parti du dérivé le plus simple de la série du chlorure de propyle normal

$$(CH^3 - CH^2 - CH^2Cl).$$

J'ai préparé ce chlorure en saturant de gaz chlorhydrique et à froid de l'alcool propylique ($CH^3 - CH^2 - CH^2OH$), puis chauffant cette solution en matras de Wurtz scellés, au bain d'huile à 125°-130°, pendant cinq heures. Après refroidissement on casse la pointe du matras, on sépare la couche supérieure formée en grande partie de chlorure de propyle, on sèche, on distille en prenant ce qui passe à 46°-47°.

Mais il est indispensable, afin de bien connaître la constitution du produit résultant de la chloruration de ce corps, d'être éclairé sur le produit résultant de sa décomposition sous l'influence du chlorure d'aluminium seul.

**Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure de propyle.**

Dans un ballon parfaitement sec de 250^cc^ de capacité plongeant dans l'eau glacée, et surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical, communiquant (par l'intermédiaire d'un flacon vide afin d'éviter les absorptions) avec un laveur à eau distillée, on place 100^gr^ de chlorure de propyle dépourvu de toute trace d'eau. Par l'intermédiaire d'un large tube passant dans le bouchon du ballon, et communiquant, à l'aide d'un caoutchouc à gros diamètre, avec un petit matras bien sec, on fait tomber, en soulevant de temps en temps ce dernier, par petites portions du chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé.

Le chlorure d'aluminium se dissout en grande quantité dans le chlorure de propyle et cela sans dégagement gazeux à la température de 0°; 100^gr^ de chlorure de propyle dissolvent facilement à cette température 15^gr^ de chlorure d'aluminium. Enlevons l'eau glacée et laissons le ballon lentement reprendre la température du laboratoire. Nous apercevons deux couches : l'inférieure, brunâtre, contient la dissolution de chlorure d'aluminium; la supérieure, incolore, est constituée par du chlorure de propyle pur. Au niveau de ces deux couches et à la température de 15°-20° partent des bulles gazeuses, ce dégagement faible à basse température devient torrentiel à 30°-35°. Les produits gazeux de cette réaction sont constitués par de l'acide chlorhydrique et un corps gazeux qui s'échappe. Ce dernier gaz, dirigé dans du brome, est en grande partie absorbé. Si au bout d'un certain temps on détruit par la soude faible le brome en excès on trouve comme résidu un liquide incolore plus lourd que l'eau. Ce liquide lavé à l'eau distillée, séché sur du chlorure de calcium, bout exactement à 142° et a une densité égale à 1,941 à 16°. De plus, traité par de la potasse alcoolique, il donne un bromure

$C^3H^5Br$ bouillant à 56°,5. Ce dérivé dibromé est, on le voit, identique au bromure de propylène. Ce gaz dégagé est donc du propylène; ce même gaz donne, lorsqu'on le dirige dans le réactif de Denigès [1] porté à 80°-85°, un précipité jaune comme le fait le propylène. Je conclus donc que parmi les gaz dégagés il y a du propylène ($CH^3 - CH = CH^2$) dont la formation résulte des équations

$$(\alpha)\quad CH^3 - CH^2 - CH^2Cl + AlCl^3 = CH^3 - CH\begin{matrix}\diagup CH^2Cl \\ - AlCl^2\end{matrix} + HCl,$$

$$(\beta)\quad CH^3 - CH\begin{matrix}\diagup CH^2Cl \\ - AlCl^2\end{matrix} = CH^3 - CH = CH^2 + AlCl^3$$

Cette décomposition a été déjà observée par Kerez [2].

Ce n'est pas tout. Chauffons, en effet, le ballon à 30°-35° afin de faire disparaître la couche supérieure déjà signalée, et jetons alors dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique le contenu du ballon. On obtient ainsi un liquide épais, lourd, fortement coloré, que l'on sèche et soumet à la distillation. Il distille tout d'abord à 46° un peu de chlorure de propyle qui n'a pas été décomposé, puis, tandis que la distillation continue, le thermomètre monte continuellement sans s'arrêter tant qu'il reste du liquide dans le ballon. Dans plusieurs de ces distillations il est allé jusqu'à 400°. N'ayant pu obtenir de liquide bouillant à point fixe il m'a été impossible de caractériser ces corps. Ce sont probablement des carbures résultant de la condensation, sous l'influence du chlorure d'aluminium, de plusieurs molécules de chlorure de propyle. Ce n'est, du reste, là qu'un cas particulier d'une propriété générale du chlorure d'aluminium. Nous verrons, en effet, que des corps analogues prennent naissance lorsqu'on traite, dans

---

(1) Denigès, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX-XX, p. 496.
(2) Kerez, *Ann. der Chem. und Pharm.*, 231, 306.

les mêmes conditions, le chlorure de butyle, d'amyle et d'hexyle. MM. Friedel et Craft [1] ont signalé ce fait à propos du chlorure d'amyle.

Cette solution de chlorure d'aluminium dans le chlorure de propyle, maintenue au-dessous de 0° à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin, additionnée d'une petite quantité de benzène, donne un dégagement torrentiel d'acide chlorhydrique. C'est là un moyen d'effectuer la réaction de MM. Friedel et Craft à basse température; on doit ainsi pouvoir substituer plusieurs radicaux gras à plusieurs atomes d'hydrogène d'un même noyau benzénique. Je reviendrai ailleurs sur ce point.

Je ferai remarquer que du chlorure d'acétyle, ajouté à cette solution de chlorure d'aluminium dans

$$(CH^3 - CH^2 - CH^2Cl),$$

ne donne dans ces conditions aucune réaction.

### Chloruration du chlorure de propyle.

*Préparation du chlorure de propylène*

$$CH^3 - CHCl.CH^2Cl.$$

— Avec le même dispositif et les mêmes précautions que précédemment on place dans le ballon qu'on prend de $350^{cc}$, $250^{gr}$ de chlorure de propyle $(CH^3 - CH^2.CH^2Cl)$, qu'on refroidit en faisant plonger le ballon dans l'eau additionnée de glace. A l'aide d'un tube coudé à angle droit, passant dans le bouchon et plongeant jusqu'à $1^{cm}$ du fond du ballon, on fait arriver un rapide courant de chlore parfaitement sec. En soulevant le petit ballon contenant le chlorure d'aluminium, on fait tomber de ce corps $0^{gr},25$,

(1) Friedel et Craft, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. I, p. 451.

$0^{gr},30$ à la fois, environ toutes les cinq minutes, dans le chlorure de propyle souvent agité.

Tandis que le chlore s'absorde rapidement la masse devient brunâtre. Ayant pesé le ballon avant l'opération on le pèse de temps en temps et l'on arrête le courant de chlore lorsque l'augmentation de poids correspond à l'équation ci-dessous :

$$C^3H^7Cl + Cl^2 = C^3H^6Cl^2 + HCl \nearrow.$$

Pour les doses ci-dessus, soit $250^{gr}$ de

$$(CH^3 - CH^2 - CH^2Cl),$$

la chloruration dure, avec un courant régulier de chlore, environ cinq ou six heures et exige $12^{gr}$ à $15^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydre.

Il est nécessaire dans cette réaction, pour avoir de bons rendements, de prendre certaines précautions.

D'abord, il ne faut pas d'un seul coup, surtout au début, ajouter une trop grande quantité de chlorure d'aluminium, sans quoi la réaction s'emballe, il se dégage des torrents de propylène et l'on perd ainsi du produit. De plus il est nécessaire, surtout encore au début, d'avoir une température basse, 0°; il faut donc constamment maintenir de la glace dans l'eau où se trouve le ballon et, dans le cas ou la réaction deviendrait trop vive, en avoir une assez grande quantité pour refroidir énergiquement. Vers la fin de l'opération ces précautions sont moins utiles, on peut même supprimer la glace en grande partie.

Lorsque la chloruration est terminée on se place sous une hotte à bon tirage et l'on jette le contenu du ballon dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. On lave successivement à l'eau glacée et à la potasse. La masse, qui était d'un brun très foncé, presque noir, devient par ce traitement presque incolore (si elle ne l'était pas on l'entraînerait à la vapeur). L'huile ainsi obtenue est

séchée et soumise à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à cinq boules.

J'ai isolé d'abord une petite quantité de chlorure de propyle qui n'avait pas réagi; entre 96°-97°, une grande quantité d'un liquide à odeur agréable de chloroforme. Au-dessus de 100°, passe une faible portion de dérivés chlorés supérieurs.

Le principal produit de cette réaction, c'est-à-dire le liquide passant à 96°-97°, est tout entier constitué par du chlorure de propylène ($CH^3 - CHCl - CH^2Cl$), dont la formation résulte de la fixation du chlore sur le propylène, au fur et à mesure de la formation de ce dernier gaz :

$$(\alpha)\quad CH^3 - CH^2 - CH^2Cl + AlCl^3 = CH^3 - CH\begin{matrix}\diagup CH^2Cl \\ - AlCl^2\end{matrix} + HCl,$$

$$(\beta)\quad CH^3 - CH\begin{matrix}\diagup CH^2Cl \\ - AlCl^2\end{matrix} = AlCl^3 + CH^3 - CH = CH^2,$$

$$(\gamma)\quad CH^3 - CH = CH^2 + Cl^2 = CH^3 - CHCl - CH^2Cl.$$

C'est là, si l'opération est bien conduite, un bon procédé de préparation de ce corps; les rendements sont de 70 à 75 pour 100 du rendement théorique.

### Chloruration du chlorure de propylène.

Avec l'appareil de l'expérience précédente, on chlore, à la température de 35°-40°, 250gr de chlorure de propylène ($CH^3 - CHCl - CH^2Cl$) auquel on ajoute, d'un seul coup, 2gr de chlorure d'aluminium; puis, par portions d'environ 0gr,50, encore 13gr de ce corps, soit 15gr en tout. On arrête le courant de chlore lorsque l'augmentation de poids du ballon correspond à l'équation

$$C^3H^6Cl^2 + Cl^2 = C^3H^5Cl^3 + HCl,$$

ce qui dure environ cinq heures.

A ce moment, et comme tout à l'heure, on détruit le

chlorure d'aluminium par l'eau ; on sèche et l'on distille à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à quatre boules.

Après une série de distillations fractionnées on recueille, tout d'abord, un peu de chlorure de propylène qui n'est pas entré en réaction, puis :

1° Entre 120°-125°, une faible portion d'un trichloropropane, c'est le dérivé $CH^3 - CCl^2 - CH^2Cl$ ;

2° La plus grande partie du résultat de cette chloruration passe entre 132°-140°, presque tout entier entre 135°-137° ; sa densité à 16° est égale à 1,353. Il donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance | 0gr,242 |
| Chlorure d'argent | 0gr,706 |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^3H^5Cl^3$. |
|---|---|---|
| Cl | 72,06 | 72,2 |

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène comme dissolvant m'a donné :

| | |
|---|---|
| Poids de substance | 2gr,26 |
| Poids de benzène | 42gr,8 |
| Point de congélation du benzène pur | 5°,20 |
| Point de congélation du benzène tenant les corps en dissolution | 3°,37 |

d'où :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^3H^5Cl^3$. |
|---|---|---|
| $M = 49 \times \frac{5,28}{1,83}$ | 141 | 147 |

ce qui nous montre que ce liquide est un trichloropropane

$$C^3H^5Cl^3.$$

Quelle est sa constitution ?

*A priori*, en se basant sur la propriété que possède le chlorure d'aluminium de créer sur les dérivés chlorés des chaînes éthyléniques, on conçoit que, dans le chlorure de propylène ($CH^3 - CHCl - CH^2Cl$), le départ de HCl ne puisse se faire, entre 2 atomes de carbone, que de trois façons; si bien que, par cette méthode, l'on ne peut avoir que trois isomères :

*a.* Si, en effet, le départ d'acide chlorhydrique dans $\left[\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHCl} - \underset{(1)}{CH^2Cl}\right]$ se fait aux dépens de l'atome de chlore du carbone numéroté (1) et de l'atome d'hydrogène du carbone numéroté (2), l'on tombera sur le trichloropropane

$$\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CCl^2} - \underset{(1)}{CH^2Cl}.$$

$$(1)\quad CH^3 - CHCl - CH^2Cl = CH^3 - CCl = CH^2 + HCl$$

$$(2)\quad CH^3 - CCl = CH^2 + Cl^2 = CH^3 - CCl^2 - CH^2Cl$$

*b.* Si ce même départ de HCl se fait avec le chlore du carbone (2) et un atome d'hydrogène du carbone (1) on aura le trichloropropane (1.1.2) $(\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHCl} - \underset{(1)}{CHCl^2})$.

$$(1)\quad CH^3 - CHCl - CH^2Cl = CH^3 - CH = CHCl + HCl$$

$$(2)\quad CH^3 - CH = CHCl + Cl^2 = CH^3 - CHCl - CHCl^2$$

*c.* Enfin, si HCl se fait avec (Cl) du carbone (2) et un (H) du carbone (3) on tombe sur la trichlorhydrine :

$$(1)\quad CH^3 - CHCl - CH^2Cl = CH^2 = CH - CH^2Cl + HCl$$

$$(2)\quad CH^2 = CH - CH^2Cl + Cl^2 = CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$$

Le principal dérivé chloré que j'ai obtenu dans cette réaction, celui bouillant à 135°-137°, traité par la potasse alcoolique, donne un dichloropropène $C^3H^4Cl^2$ bouillant à 75°-78°. Ce dérivé fixe deux atomes de brome pour donner un composé chlorobromé bouillant par perte d'acide bromhydrique à 190°-192°.

Or, M. Friedel ([1]) a démontré que le seul corps susceptible de donner ces dérivés répondait à la constitution ($\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHCl} - \underset{(1)}{CHCl^2}$), c'est-à-dire au trichloropropane (1.1,2); c'est là un moyen de préparation de ce corps, les rendements sont de 50 à 55 pour 100 du rendement théorique.

3° A 158° on recueille une petite quantité d'un trichloropropane qui paraît être de la trichlorhydrine

$$CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl,$$

car ce corps, traité par de la potasse solide comme l'ont indiqué MM. Friedel et Reboul ([2]), donne tout comme la trichlorhydrine, traitée dans les mêmes conditions, deux épidichlorhydrines : ($\alpha$) $CH^2 = CCl - CH^2Cl$, bouillant à 94°, et ($\beta$) $CHCl = CH - CH^2Cl$, bouillant à 106°-109°.

4° Au-dessus passe un mélange de tétra et pentachloropropane en faible quantité.

Cette réaction nous montre qu'il se forme les trois dérivés possibles, mais parmi eux c'est le dérivé (1.1,2) ($CH^3 - CHCl - CHCl^2$) qui de beaucoup est le plus abondant.

### Chloruration du trichloropropane (1.1, 2) et de la trichlorhydrine ($CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$).

A 250gr de trichloropropane (1.1, 2)

$$(CH^3 - CHCl - CHCl^2)$$

ajoutons d'un seul coup 15gr de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé et chlorons, en agitant souvent, à la température de 80°-85°; arrêtons l'opération lorsque

([1]) Friedel, *Bulletin Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 129.

([2]) Reboul, *Ann. de Cihm. et de Phys.*, Supp., t. I, p. 229.

l'augmentation de poids du ballon correspond à l'équation

$$C^3H^5Cl^3 + Cl^2 = C^3H^4Cl^4 + HCl \nearrow.$$

Le liquide noir obtenu est traité comme d'habitude, entraîné à la vapeur, séché et distillé à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à deux boules.

On recueille ainsi :

1° Entre 178°-182° une grande quantité d'un liquide lourd, dont la densité à 16° = 1,525 ; il donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance | 0,252 |
| Chlorure d'argent | 0,794 |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^3H^4Cl^4$. |
|---|---|---|
| Cl | 77,82 | 78,00 |

Le poids moléculaire a été déterminé à l'aide du benzène :

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 2gr,14 |
| » de benzène | 38gr,2 |

| | |
|---|---|
| Point de congélation du benzène pur | 5°,20 |
| » » tenant le corps en diss. | 3°,66 |

d'où :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^3H^4Cl^4$. |
|---|---|---|
| $M = 49\frac{5,6}{1,54}$ | 178 | 182 |

Saponifié par la potasse, il donne un trichloropropène bouillant à 140° : $C^3H^3Cl^3$ ; pour cela, 50gr de ce tétrachloropropane ont été placés avec un excès de potasse alcoolique dans un ballon disposé sur un bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascendant. J'ai chauffé jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de chlorure de potassium. A ce moment, j'ai ajouté une grande quantité d'eau ; il s'est

précipité un liquide huileux, que j'ai décanté, lavé et séché.

Le dérivé $C^3H^4Cl^4$ a le même point d'ébullition, 179°, et les mêmes propriétés que celui que l'on obtient par fixation du chlore sur le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine, c'est-à-dire

$$(CH^2 = CH - CHCl^2).$$

J'en conclus que le dérivé tétrachloré qui s'est formé dans cette réaction est du tétrachloropropane (1.1, 2, 3) ($CH^2Cl - CHCl - CHCl^2$). Cette constitution est encore corroborée par ce fait que la trichlorhydrine de la glycérine ($CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$), chlorée dans les mêmes conditions, donne avec de bons rendements le même produit.

Or la trichlorhydrine, par création de chaînes éthyléniques, ne peut donner que deux dérivés tétrachlorés :

(1) $CH^2Cl - CHCl - CHCl^2$,

(2) $CH^2Cl - CCl^2 - CH^2Cl$.

On voit qu'il n'y a que le dérivé (1.1, 2, 3) qui puisse résulter soit de la chloruration du trichloropropane (1.1, 2) ($CH^3 - CHCl - CHCl^2$), soit de la trichlorhydrine ($CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$).

2° A 194°-196° passe une assez grande quantité d'un dérivé chloré qui donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Poids de matière ............... | $0^{gr},22$ |
| » AgCl ..................... | $0^{gr},727$ |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Théorie pour $C^3H^3Cl^5$. |
|---|---|---|
| Cl ..................... | 81,7 | 81,98 |

Ce dernier corps est donc un pentachloropropane

$$C^3H^3Cl^5.$$

dont la densité à 16° est égale à 1,614.

---

## CHAPITRE III.

### SÉRIE DU BUTANE.

---

Le dispositif expérimental étant ici le même que dans la série précédente, je n'entrerai, à ce sujet, dans les opérations qui vont suivre, dans aucun détail.

De même que pour la série du propane, je suis parti ici du dérivé le plus simple de la série, c'est-à-dire du chlorure d'isobutyle : $[(CH^3) = CH - CH^2Cl]$. J'ai obtenu ce chlorure en saturant d'acide chlorhydrique gazeux l'alcool isobutylique $[(CH^3) = CH - CH^2OH)]$ maintenu à 0° par de la glace, et chauffant une telle solution dans des matras de Wurtz à 130° au bain d'huile. Après quatre heures de chauffe, on laisse refroidir; on obtient ainsi deux couches; on sépare la plus légère par décantation, on la lave à plusieurs reprises à l'eau distillée, on la sèche et on la distille au bain-marie, en prenant ce qui passe exactement à 68°,5. Afin de bien connaître la constitution des corps résultant de sa chloruration, j'ai d'abord étudié son produit de décomposition avec le chlorure d'aluminium seul.

#### Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'isobutyle.

A 100gr de chlorure d'isobutyle $[(CH^3)^2 = CH - CH^2Cl]$ placé dans le ballon plongeant dans l'eau glacée, on ajoute,

par petites portions et en agitant, 15gr de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. Ce corps se dissout en entier dans le chlorure d'isobutyle en colorant la masse en brun. On observe nettement deux couches : l'inférieure, constituée par la solution de $AlCl^3$ dans $[(CH^3)^2 = CH - CH^2Cl]$ ; la supérieure, formée de chlorure d'isobutyle pur. A cette température 0°, le dégagement gazeux est nul ou à peu près ; mais enlevons la glace du bain-marie, et laissons cette eau lentement s'échauffer. Nous voyons que, à une température nettement inférieure (8°-10°) à celle à laquelle a eu lieu une décomposition analogue dans la série du propane, se produit un dégagement gazeux au niveau des deux couches précédemment citées. Il s'échappe de l'acide chlorhydrique que retient l'eau du laveur, et un gaz sort de ce laveur. On dirige ce gaz dans du brome et, au bout de quelque temps, on détruit le brome en excès par la potasse : on trouve comme résidu un liquide incolore, lourd, dont la densité est égale à 1,795, à 16°. Ce liquide, lavé à l'eau distillée et séché, passe à la distillation sous pression normale à 148°-149°, avec perte de $HBr$ ; c'est du bromure d'isobutylène $(CH^3) = CBr - CH^2Br$. De plus, ce gaz, dirigé dans le réactif de Denigès, légèrement chauffé, donne un précipité jaune abondant. De ces deux réactions, je conclus que parmi les produits gazeux de la réaction il y a de l'isobutylène $\begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH^2$. Les réactions suivantes rendent compte de sa formation :

$$(1) \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH^2 - CH^2Cl + AlCl^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\!\begin{matrix} /CH^2Cl, \\ -AlCl^2 \end{matrix} + HCl,$$

$$(2) \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\!\begin{matrix} /CH^2Cl \\ -AlCl^2 \end{matrix} = AlCl^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH^2.$$

Nous voyons qu'en employant les mêmes proportions de

réactif (chlorure organique, $100^{gr}$; $AlCl^3$, $15^{gr}$) dans la série du propane et du butane, la création de la chaîne éthylénique dans la série du butane se fait à une température inférieure à celle à laquelle se crée cette même chaîne dans la série du propane; ce qui me permet de dire que *pour une même quantité de dérivé chloré et de chlorure d'aluminium la température à laquelle se crée la double liaison éthylénique pour deux dérivés chlorés analogues de deux séries différentes varie en raison inverse de la longueur de la chaîne de ces carbures.* De même que dans la série du propane, si l'on jette dans l'eau le contenu du ballon, on obtient des carbures qui passent entre 100° et 400°.

*Chloruration du chlorure d'isobutyle.* — Cette chloruration s'effectue d'une façon tout à fait analogue à celle du chlorure de propyle. Je suis parti de $750^{gr}$ de chlorure d'isobutyle $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH - CH^2Cl\right)$ que j'ai chloré par fraction de $250^{gr}$.

Dans cette opération il faut encore plus de précautions que dans le cas du chlorure de propyle. On conçoit, en effet, que la décomposition du chlorure d'isobutyle, sous l'influence de $AlCl^3$, ayant lieu à une température plus basse encore que celle du chlorure de propyle, l'on soit obligé, pendant toute la chloruration, de refroidir d'une façon énergique et continue. Voici comment l'opération sera conduite : dans le bain-marie où plonge le ballon, il faut maintenir constamment une grande quantité de glace; de plus, il ne faut ajouter le chlorure d'aluminium qu'avec une extrême prudence, par portions de $0^{gr},15$ et $0^{gr},20$ à la fois, et ici $3^{gr}$ ou $4^{gr}$ de ce corps suffisent complètement pour chlorer $250^{gr}$ de chlorure d'isobutyle. Pour ces additions, on se laisse, du reste, guider par l'absorption du chlore. Après chacune de ces introductions, le chlore s'absorbe rapidement; ce n'est que lorsque cette ab-

sorption se ralentit qu'on en fait une nouvelle. Il va sans dire que le ballon est souvent agité. On arrête l'opération lorsque l'augmentation de poids du ballon correspond à l'équation

$$C^4H^9Cl + Cl^2 = C^4H^8Cl^2 + HCl,$$

ce qui dure cinq à six heures.

A ce moment on jette dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on lave comme il a déjà été dit, on sèche puis on distille d'abord dans le vide en prenant tout ce qui passe jusqu'à 110°-115° sous 1cm de pression. Le liquide ainsi obtenu, débarrassé de la petite quantité de dérivés chlorés qui se décomposent à l'ébullition sous la pression normale, est soumis à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à quatre boules.

Après une série de distillations on obtient :

1° Un peu de chlorure d'isobutyle qui n'a pas réagi;

2° Entre 106°-112° à peu près tout entier; à 108° une notable portion d'un liquide qui bout sans décomposition et donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance | 0gr, 23 |
| AgCl | 0gr, 1595 |

d'où, en centièmes

| | Trouvé. | Théorie pour $C^4H^8Cl^2$. |
|---|---|---|
| Cl | 55,83 | 55,98 |

Le poids moléculaire déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène donne

| | |
|---|---|
| Poids de benzène | 46gr,505 |
| Poids de la substance | 1gr,935 |
| Point de congélation du benzène pur | 5°,22 |
| Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution | 3°,56 |

d'où

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^8Cl^2$. |
|---|---|---|
| $M = 49 \frac{4,13}{1,66}$ ....... | 122 | 127 |

Ce même composé a été traité par la potasse alcoolique. Pour effectuer cette décomposition j'ai pris 50gr du dérivé $C^4H^8Cl^2$ que j'ai placés avec de la potasse alcoolique, en quantité supérieure à celle qui est nécessaire pour provoquer le départ d'une molécule de HCl, dans un ballon chauffé au bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascendant. J'ai chauffé jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de chlorure de potassium ; après filtration et précipitation par l'eau, j'ai séparé un liquide, lequel, après lavages et dessiccation, passe à la distillation, en grande partie à 62°65 ; c'est du monochloro-1-isobutène $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C = CHCl$ dont la densité à 16° est égale à 0,925, corps dont la constitution est bien connue (Œconomides, *Bull. Soc. chimique,* t. XXXV, p. 498). Car ce corps a déjà été obtenu par saponification à l'aide de la potasse alcoolique sur le dérivé dichloré provenant de la combinaison du chlore et de l'isobutène, c'est-à-dire de

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CA^3 \end{matrix} \rangle CCl - CH^2Cl.$$

J'en conclu que le composé obtenu est dn chloroisobutène $\left( \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CCl - CH^2Cl \right)$. L'on obtient pour ce corps 25 à 40 pour 100 du rendement théorique.

3° Entre 155°-158° une seconde quantité d'un autre liquide qui donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance.................... | 0gr,2605 |
| AgCl ........................ | 0gr,6945 |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^7Cl^3$. |
| --- | --- | --- |
| Cl ............. | 65,85 | 65,94 |

le poids moléculaire à l'aide du benzène comme solvant donne :

Poids de benzène ............. $45^{gr},82$
Poids de la substance .......... $1^{gr},864$
Point de congélation du benzène pur... $5^{\circ},20$
Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution.............. $3^{\circ},95$

d'où

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^7Cl^3$. |
| --- | --- | --- |
| $M = 49\frac{4,06}{1,25}$..... | 158 | 161,5 |

Quelle est la constitution de ce trichloroisobutane?

Théoriquement, par création de chaînes éthyléniques sur le dichloroisobutane $\left(\begin{matrix}(3)\ CH^3\\(4)\ CH^3\end{matrix}\!\!>\!\underset{(2)}{C}Cl-\underset{(1)}{CH^2Cl}\right)$, on ne peut obtenir que les dérivés suivants :.

1° Si HCl se forme avec Cl du carbone (2) et H du carbone (1), l'on arrive au trichloroisobutane (1.1,2) $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CHCl^2\right)$

$$(\alpha)\qquad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CH^2Cl = HCl + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CHCl,$$

$$(\beta)\qquad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CHCl+Cl^2 = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CHCl^2.$$

2° Si HCl se fait avec (Cl) du carbone (2) et un (H) des carbones (3) ou (4), on tombe sur le méthyl (2) tri-

chloropropane (1.2.3)

$$(\alpha)\quad {CH^3 \atop CH^3}\!\!>\!CCl - CH^2Cl = HCl + CH^2 = \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} - CH^2Cl,$$

$$(\beta)\quad CH^2 = \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} - CH^2Cl + Cl^2 = CH^2Cl - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CCl}} - CH^2Cl.$$

Le trichloroisobutane auquel j'ai affaire doit avoir la constitution (1.1.2) [$(CH^3)^2 = CCl - CHCl^2$], car j'ai montré que, soit dans les cas de chloruration ou de bromuration, en présence du chlorure ou du bromure d'aluminium en partant d'un dérivé dichloré ou dibromé, c'est toujours l'atome de carbone déjà chloré et le plus riche en hydrogène qui est substitué; ici dans

$$ {(3)\ CH^3 \atop (4)\ CH^3}\!\!>\!\underset{(2)}{CCl} - \underset{(1)}{CH^2Cl},$$

c'est le carbone (1). Par conséquent, le trichloroisobutane en question doit être le trichloroisobutane (1.1.2)

$$ {CH^3 \atop CH^3}\!\!>\!CCl - CHCl^2;$$

sa densité à 16° est égale à 1,295.

C'est là un assez bon moyen de préparation, car dans cette réaction c'est ce corps qui se forme en plus grande abondance; les rendements sont de 45 à 40 pour 100 du rendement théorique.

3° Entre 170°-175° on recueille une très faible quantité d'un trichloroisobutane $C^4H^7Cl^3$. Ce corps donne en effet à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Poids de matière................ | $0^{gr},224$ |
| » AgCl.................. | $0^{gr},603$ |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^7Cl^3$. |
|---|---|---|
| Cl................ | $66^{gr},5$ | $65^{gr},94$ |

4° Au-dessus passe une petite quantité d'un mélange que nous allons voir constituer par du tétra- et du pentachloroisobutane. On voit ici que les rendements en dichloroisobutane laissent à désirer. Cela tient à ce que la chloruration du dichloroisobutane s'effectue à 0°. Il faudrait, pour n'avoir que ce dernier corps, chlorer au-dessous de 0°.

**Chloruration du trichloroisobutane 1.1,2.**

$$\left[\begin{matrix} \underset{(3)}{CH^3} \\ \underset{(4)}{CH^3} \end{matrix}\!\!>\underset{(2)}{C\,Cl} - \underset{(1)}{CH\,Cl^2}\right].$$

$250^{gr}$ de trichloroisobutane

$$(1.1,2)\,[(CH^3)^2 = C\,Cl - CH\,Cl^2]$$

additionnés par petites portions de $4^{gr}$ à $5^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydres et pulvérisés, sont chlorés à la température de 25°-30°, jusqu'à ce que l'augmentation de poids du ballon corresponde à l'équation (durée cinq heures) :

$$C^4H^7Cl^3 + Cl^2 = C^4H^6Cl^4 + H\,Cl\nearrow.$$

On détruit le chlorure d'aluminium comme d'habitude, on sèche et l'on distille d'abord dans le vide en prenant tout ce qui passe jusqu'à 120° sous $1^{cm}$ de pression ; puis ce liquide est distillé à la pression normale à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à trois boules. On recueille tout d'abord un peu de trichloroisobutane puis :

1° Entre 185°-190° un liquide qui donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance...................... | $0^{gr},247$ |
| Ag Cl.......................... | $0^{gr},7235$ |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^6Cl^4$. |
|---|---|---|
| Cl ............... | $72^{gr},35$ | $72^{gr},44$ |

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène donne :

| | |
|---|---|
| Poids de $C^6H^6$ .................. | $36^{gr},85$ |
| » du corps ................. | $2^{gr},34$ |
| Point de congélation du benzène pur ......................... | $5°,20$ |
| Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution.. | $3°,56$ |

d'où :

| | Trouvé. | Théorie. |
|---|---|---|
| $M = 49\,\frac{6,25}{1,64}$ ......... | $189^{gr}$ | $196^{gr}$ |

Sa densité à 16° est égale à 1,43.

2° Entre 210°-215° passe un liquide lourd qui donne :

| | |
|---|---|
| Substance ...................... | $0^{gr},334$ |
| Ag Cl ............................ | $1^{gr},034$ |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^5Cl^5$. |
|---|---|---|
| Cl ............... | $77^{gr},06$ | $77^{gr},46$ |

Pour le poids moléculaire à l'aide du benzène on a :

| | |
|---|---|
| Poids de matière ................ | $2^{gr},13$ |
| » benzène ............... | $45^{gr},4$ |
| Point de congélation du benzène pur ......................... | $5°,20$ |
| Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution .. | $4°,18$ |

d'où :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^5Cl^5$. |
|---|---|---|
| $M = 49\,\frac{4,69}{1,02}$ ....... | $223^{gr}$ | $228^{gr},5$ |

La densité de ce corps prise à 16° est égale à 1,579.

Comme on le voit, ce corps est un pentachloroisobutane $C^4H^5Cl^5$. On a ce corps avec les mêmes rendements que le précédent, 45 pour 100.

Il est vraisemblable qu'en prenant pour point de départ le tétra- ou le pentachloroisobutane on peut facilement, avec $AlCl^3$ et en élevant la température, pousser la chloruration plus loin. Je me suis arrêté à ces derniers termes.

## CHAPITRE IV.

### SÉRIE DU PENTANE.

Dans cette série je suis parti du chlorure d'amyle correspondant à l'alcool inactif, c'est-à-dire du méthyl (2) chlorobutane (4) $CH^3 - CH - CH^2 - CH^2Cl$.

$$\begin{array}{c} CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CH^2Cl \end{array}$$

J'ai préparé ce corps en suivant les indications données par M. Lebel ([1]), c'est-à-dire que j'ai soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux l'alcool amylique du commerce porté à l'ébullition. L'alcool inactif s'éthérifiant de préférence dans ces conditions, j'ai pu obtenir le chlorure d'amyle inactif dans un grand état de pureté, passant à 98°-99° à la pression ordinaire.

**Chloruration du méthyl (2) chlorobutane (4).**

$$\underset{(1)}{CH^3} - \underset{\displaystyle CH}{\underset{(2)\,|}{CH}} - \underset{(3)}{CH^2} - \underset{(4)}{CH^2Cl}.$$

Cette chloruration s'effectue en prenant les mêmes pré-

([1]) Lebel, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 813.

cautions que pour le chlorure de butyle. Mais ici, pour 250gr de chlorure organique, il suffit de 2gr à 2gr,50 de de chlorure d'aluminium. Je suis parti de 500gr de chlorure d'amyle inactif que j'ai chloré par fraction de 250gr à la fois, et arrêtant l'opération lorsque l'augmentation de poids du ballon correspondait à l'équation

$$C^5H^{11}Cl + Cl^2 = C^5H^{10}Cl^2 + HCl.$$

On détruit par l'eau comme d'habitude, on sèche et l'on distille d'abord dans le vide en prenant tout ce qui passe à 120°-125° sous 1cm de pression.

Le liquide ainsi obtenu est de nouveau distillé à la pression ordinaire à l'aide d'une colonne de Lebel à trois boules. Il passe tout d'abord une assez grande quantité de chlorure d'amyle, qui n'est pas rentré en réaction, puis le thermomètre monte rapidement à 170°. Entre 174°-185° passe une notable portion qui cristallise en partie dans le réfrigérant. Le reste du résultat de cette chloruration passe entre 215°-225°.

1° Le produit liquide recueilli entre 174°-185° est soumis à l'action d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, afin de séparer tout ce qui peut cristalliser.

On essore ces cristaux à la trompe en y joignant ceux qui se trouvent dans le réfrigérant, on les sèche entre des doubles de papier-filtre et on les fait cristalliser dans le benzène.

Ces cristaux passent à la distillation entre 175°-178° et fondent en tube capillaire à 115°-116°; ils possèdent une odeur camphrée très marquée et donnent à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance | 0gr,261 |
| AgCl | 0gr,6415 |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^5H^9Cl^3$. |
|---|---|---|
| Cl | 60,67 | 60,70 |

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène comme dissolvant :

| | |
|---|---|
| Poids de benzène............... | 42gr,25 |
| » substance............. | 2gr,04 |

| | |
|---|---|
| Point de congélation du benzène pur..................... | 5°,20 |
| » » avec le corps en dissol... | 3°,83 |

d'où

| | | Trouvé. | Calculé pour $C^5H^9Cl^3$. |
|---|---|---|---|
| M........ | $49\frac{4,82}{1,37}$ | 171 | 175,5 |

Cette analyse nous montre que nous avons un trichloropentane $C^5H^9Cl^3$.

Le corps liquide, recueilli à c ettemême température (174°-185°), soumis de nouveau à la distillation, passe en entier à (180°-185°) et répond, lui aussi, à un trichloropentane; sa densité prise à 16° est égale à 1,234.

2° Quant au corps liquide passant à 215°-225°, nous allons voir qu'il est constitué par un tétrachloropentane.

Dans cette expérience il ne s'est pas formé de dichloropentane ($C^5H^{10}Cl^2$). Cela tient à ce que la température de chloruration de ce dérivé est à 0°, si bien qu'il se transforme en déiivé trichloré au fur et à mesure de sa formation. Pour avoir le composé $C^5H^{10}Cl^2$, il faudrait effectuer la réaction au-dessous de 0°.

*Préparation du tétra- et pentachloropentane.* — Reprenons 250gr de chlorure d'amyle et faisons passer le chlore dans les mêmes conditions que tout à l'heure, mais n'arrêtons le courant de chlore que lorsque l'équation suivante sera satisfaite

$$C^5H^{11}Cl + Cl^6 = C^5H^8Cl^4 + 3\,HCl,$$

et, lorsque la chloruration approchera de sa fin, enlevons la glace de façon à activer l'absorption du chlore.

Après destruction par l'eau de $AlCl^3$ et dessiccation,

distillons d'abord dans le vide, en prenant tout ce qui passe jusqu'à 130° sous 1^cm de pression.

Puis enlevons le réfrigérant et recueillons à part ce qui passe au-dessus. Tout ce qui reste passe à peu près en entier entre 140°-150° sous la même pression. Ce corps cristallise en grande partie dans le flacon à vide.

Pour augmenter la rapidité de cette cristallisation, plongeons ce vase dans la glace et abandonnons-le à lui-même quelque temps.

1° Redistillons à la pression normale, à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à deux boules, tout le liquide recueilli tout à l'heure jusqu'à 130° sous 1^cm de pression. Entre 174°-185°, on obtient un peu de trichloropentane. mais la principale portion passe entre 220°-225° en perdant un peu d'acide chlorhydrique. Ce liquide, soumis à l'analyse, donne :

| | |
|---|---|
| Matière | 0^gr,26 |
| AgCl | 0^gr,713 |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^5H^8Cl^4$. |
|---|---|---|
| Cl | 67,73 | 67,65 |

Pour le poids moléculaire à l'aide du benzène, on a

| | |
|---|---|
| Poids de benzène | 38^gr,82 |
| » matière | 2^gr,34 |

| | |
|---|---|
| Point de congélation du benzène pur | 5°,20 |
| » » tenant le corps en diss. | 3°,75 |

d'où

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^8Cl^4$. |
|---|---|---|
| $M = 49\frac{602}{145}$ | 203 | 210 |

Ce corps est donc un tétrachloropentane dont la densité

à $10^{\circ}$ est égale à 1,427. On obtient ce corps avec environ 40 pour 100 du rendement théorique.

2° Quant au produit passant dans le vide sous $1^{cm}$ de pression entre 145°-150°, essorons les cristaux à la trompe, séchons entre des doubles de papier filtre et faisons recristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène.

On obtient ainsi de magnifiques cristaux qui fondent à 76°-77° et donnent à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Matière........................ | $0^{gr},355$ |
| AgCl........................... | $1^{gr},047$ |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^5H^7Cl^5$. |
|---|---|---|
| Cl...................... | 72,8 | 72,6 |

Le poids moléculaire a été déterminé à l'aide du benzène

| | |
|---|---|
| Poids de $C^6H^6$.................. | $44^{gr},52$ |
| » substance............. | $2^{gr},36$ |

| | |
|---|---|
| Point de congélation du benzène pur.................. | 5°,20 |
| » » avec corps........... | 4°,13 |

d'où

| | Trouvé. | Calculé pour $C^5H^7Cl^5$. |
|---|---|---|
| $M = 49\frac{5,3}{1,07}$........... | 241 | 244 |

Ce corps est un pentachloropentane; cette réaction le donne avec 50 pour 100 du rendement théorique.

Cette méthode de chloruration appliquée au chlorure d'hexyle donne directement un tétrachlorohexane $C^6H^{10}Cl^4$; mais je ferai connaître dans une Note ultérieure les résultats de cette chloruration.

Le chlorure d'aluminium étant un agent de chlorura-

tion puissant dans la série grasse, grâce à la propriété qu'il possède de créer sur les carbures d'hydrogène saturés chlorés acycliques des doubles liaisons éthyléniques, on conçoit *a priori* que son action soit nulle dans la série du méthane où de telles chaînes sont impossibles à créer. J'ai en effet essayé de passer du chloroforme au tétrachlorure de carbone en chlorant le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium. Toutes les tentatives ont été vaines. Je n'ai pu par ce moyen obtenir en abondance $CCl^4$.

Telle est cette nouvelle méthode de chloruration. On voit qu'elle s'applique avec succès à la série acyclique. Bien qu'il m'eût été facile de préparer un très grand nombre de dérivés chlorés par ce procédé, je ne me suis pas attaché à ce point; j'ai voulu simplement montrer que cette méthode permet, étant donné un carbure saturé chloré quelconque $C^n H^{(2n+2-m)} Cl^m$ de la série acyclique, de préparer les dérivés supérieurs

$$C^n H^{2n+2-(m+1)} Cl^{m+1}, \quad C^n H^{2n+2-(m+2)} Cl^{m+2}, \quad \ldots .$$

# DEUXIÈME PARTIE.

## BROMURATION.

Frappé de la facilité avec laquelle le chlorure d'aluminium permet la chloruration des carbures d'hydrogène chlorés saturés acycliques, je me suis demandé si le bromure d'aluminium ($Al Br^3$) anhydre ne jouirait pas d'une propriété analogue vis-à-vis ces mêmes carbures bromés. L'expérience n'a pas tardé à me démontrer que ce corps, agissant

dans des conditions déterminées sur les carbures d'hydrogène bromés saturés, crée, par perte d'acide bromhydrique sur ces carbures, des doubles liaisons éthyléniques. J'ai immédiatement songé à édifier, à l'aide de ce puissant agent de synthèse, une méthode de bromuration de tous points analogues à la méthode de chloruration précédemment étudiée.

Je me bornerai, ici, me réservant de les vérifier par l'expérience, à citer les règles auxquelles obéit cette méthode.

*La température de bromuration de deux dérivés bromés analogues de deux séries différentes, pour une même quantité de bromure d'aluminium et de bromure organique, est en raison inverse de la longueur de la chaîne de ces deux bromures.*

Nous verrons, en effet, que la température (T) de bromuration des bromures de propyle

$$(CH^3 - CH^2 - CH^2Br),$$

pour arriver au bromure de propylène

$$(CH^3 - CHBr - CH^2Br),$$

est inférieure à la température (T′) de bromuration du bromure d'éthyle pour arriver au bromure d'éthylène

$$(CH^2Br - CH^2Br).$$

*Pour une même quantité de bromure d'aluminium et de bromure organique la température de bromuration de deux dérivés inégalement bromés d'une même série est en raison directe du nombre d'halogènes contenus dans ces deux corps.*

L'expérience vérifiera également cette règle. Nous verrons, par exemple, que la température (T) de bromuration du bromure d'éthyle ($CH^3 - CH^2Br$), pour arriver

au bromure d'éthylène ($CH^2Br — CH^2Br$) est inférieure à la température (T′) de bromuration du tétrabromure d'acétylène ($CHBr^2.CHBr^2$) pour arriver à l'hexabrométhane ($CBr^3 — CBr^3$).

Toutes ces bromurations, à cause de l'état liquide du brome et de la grande solubilité du bromure d'aluminium dans cet halogène, sont plus faciles à réaliser que les chlorurations correspondantes.

Le bromure d'aluminium qui m'a servi, je l'ai préparé en faisant passer un courant de brome sec sur de l'aluminium, chauffé au rouge sombre, dans un tube de porcelaine; tout le brome est à peu près entièrement transformé en bromure métallique, qui distille et qu'on reçoit dans un vase refroidi bien sec. On obtient ainsi du bromure d'aluminium parfaitement anhydre, souillé d'une petite quantité de brome qui ne gêne pas ici. Pour l'avoir absolument pur, on le redistille.

Avec le bromure d'aluminium et du brome bien sec, j'ai fait une solution au tiers de :

| | |
|---|---|
| Brome........................ | 2 parties. |
| $AlBr^3$........................ | 1 partie. |

Cette solution étant d'une très grande commodité, on la conserve dans un flacon bien sec bouché à l'émeri.

Voici, en outre, pour ne plus y revenir, le dispositif expérimental et le mode opératoire très simples que je vais toujours employer dans les opérations qui vont suivre :

Le mélange en réaction

(bromure organique + brome + $AlBr^3$)

est placé dans un ballon de capacité variable, suivant les cas, soit 500^cc plongeant dans un bain-marie qu'on pourra refroidir ou chauffer. Ce ballon est fermé par un bouchon

à deux trous dont l'un reçoit une ampoule à brome, l'autre un réfrigérant ascendant vertical sec, communiquant par l'intermédiaire d'un tube deux fois recourbé à angle droit, avec un flacon vide (pour éviter les absorptions); ce flacon est suivi d'un second laveur à moitié plein d'eau distillée destinée à dissoudre l'acide bromhydrique qui se dégage. (Le tube amenant ce dernier gaz ne doit arriver qu'à la surface de l'eau.) Le terme de toutes ces bromurations se reconnaît facilement à ce que à l'atmosphère brun rougeâtre du ballon fait suite, lorsque la bromuration est terminée, une atmosphère complètement incolore.

A ce moment, le contenu du ballon est jeté par petites portions dans l'eau distillée additionnée d'acide bromhydrique afin de dissoudre le bromure d'aluminium. On lave successivement à l'eau additionnée de HBr, à l'eau distillée et à la potasse faible; après tous ces traitements, la masse qui, au début, était noirâtre, devient légèrement brune et parfaitement transparente; si ce résultat n'est pas atteint, on l'entraîne à la vapeur lorsque c'est possible. Sinon on dissout dans la benzine, on sèche, on distille ensuite (après avoir chassé la benzine au bain-marie), soit à la pression normale, soit dans le vide.

Ayant eu dans ces bromurations beaucoup de distillations à faire sous pression réduite, je me suis toujours servi, avec avantage, pour ces opérations, d'un matras d'essayeur, à soudure latérale distante de $0^{m},15$ de la panse. Ces matras sont très économiques et résistent dans le vide à de hautes températures.

---

## CHAPITRE I.

### SÉRIE DE L'ÉTHANE.

---

*Action du bromure d'aluminium sur le bromure d'éthyle.* — Il ne faut pas songer ici à provoquer la décomposition du bromure d'éthyle en chauffant le mélange

$$(CH^3 - CH^2Br + AlBr^3)$$

à la pression normale, car cette décomposition ayant lieu à une température supérieure au point d'ébullition (38°,4) du bromure d'éthyle ($CH^3 - CH^2Br$), il en résulte que si l'on chauffe au delà de ce point, le bromure organique sort du champ de la réaction sans réagir sur le bromure métallique. Aucune décomposition n'a lieu.

Il faut, pour provoquer cette décomposition, chauffer en tubes scellés. Pour cela, on prend des tubes résistants, et dans chacun d'eux on place environ 5$^{gr}$ de bromure d'éthyle et 1$^{gr}$ de bromure d'aluminium, on refroidit ce mélange et on scelle le tube avec soin; on l'enferme dans une gaine en fer et on le chauffe au bain-marie (100°) pendant cinq heures. On prépare ainsi une vingtaine de tubes. Après refroidissement, on voit que le bromure d'aluminium s'est complètement dissous dans le bromure d'éthyle pour donner un liquide brunâtre. Chacun de ces tubes supportant une *pression énorme,* il faut les manier avec le plus grand soin, les ouvrir à la flamme, après les avoir entourés d'un linge, et recevoir aussitôt dans du brome, par l'intermédiaire d'un caoutchouc, les gaz qui, du tube, s'échappent en sifflant.

L'excès de brome est détruit par la potasse faible : au fond du liquide tombe un corps huileux qu'on décante, lave, sèche et distille. Ce corps distille à 131°; c'est du

bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$) qui résulte de la combinaison du brome avec l'éthylène provenant du bromure d'éthyle.

On voit donc que le bromure d'aluminium, agissant dans ces conditions sur le bromure d'éthyle, donne de l'éthylène; on a

$$(1)\quad CH^2Br - CH^3 + AlBr^3 = CH^2Br - CH^2 - AlBr^2 + HBr,$$

$$(2)\quad CH^2\,\boxed{Br} - CH^2 - \boxed{AlBr^2} = AlBr^3 + CH^2 = CH^2,$$

**Bromuration du bromure d'éthyle. Préparation du bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$).**

Avec le dispositif indiqué, on place dans le ballon 220$^{gr}$ de bromure d'éthyle ($CH^3 - CH^2Br$), bien pur et privé d'eau, avec 240$^{gr}$ de brome sec. A l'aide de l'entonnoir à robinet, on fait couler en mince filet 120$^{gr}$ de la solution bromée de bromure d'aluminium au tiers. Cela revient évidemment à ajouter 320$^{gr}$ de brome et 40$^{gr}$ de bromure d'aluminium. A froid et par agitation, il se produit un dégagement régulier, mais lent d'acide bromhydrique; il vaut mieux, afin d'activer la réaction, chauffer doucement au bain-marie jusqu'à 65°-70°. On maintient cette température jusqu'à ce que l'atmosphère brune du ballon ait disparu; c'est-à-dire jusqu'à ce que le brome soit entièrement absorbé. On traite alors comme il a été dit, on entraîne à la vapeur, on sèche et l'on distille. Ce liquide passe à peu près tout entier à 131°; refroidi au moyen de la glace, il donne des cristaux qui fondent à 9°, le corps est identique à celui obtenu par l'action de l'éthylène sur du brome. C'est donc du bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$). Il est à noter que, dans cette réaction, je n'ai obtenu que du bromure d'éthylène. La formation s'explique facilement par la combinaison du brome à l'éthylène et cela au fur et à mesure de la for-

mation de ce dernier gaz par suite de l'action du bromure d'aluminium sur ($CH^3 - CH^2Br$)

$$CH^2 = CH^2 + Br^2 = CH^2Br - CH^2Br.$$

Cette opération, qui dure environ trois heures, donne, si elle est bien conduite, au moins 90 pour 100 du rendement théorique.

100gr de $C^2H^5Br$ m'ont, en effet, donné 165 de ($CH^2Br - CH^2Br$).

### Action du bromure d'aluminium sur le bromure d'éthylène.

Le ballon contenant 150gr de $CH^2Br - CH^2Br$ et 30gr de $AlBr^3$ est chauffé au bain de paraffine à 105°-110°. A cette température il se produit un dégagement formé d'acide bromhydrique et d'un gaz qui ne peut retenir l'eau du laveur.

Dirigeons ce gaz dans un long tube, sur les parois duquel nous aurons fait couler du chlorure cuivreux ammoniacal; ce gaz y donne un précipité rouge. De plus, ce gaz est absorbé par le brome pour donner du tétrabromure d'acétylène ($CHBr^2 - CHBr^2$). J'en conclus que parmi les produits gazeux de la réaction il y a de l'acétylène dont la formation est due aux équations

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} CH^2Br - CH^2Br + (AlBr^3)^2 \\ \quad = AlBr^2 - CHBr - CHBr - AlBr^2 + (HBr)^2, \end{array} \right.$$

$$(2) \quad AlBr^2 - CHBr - CHBr - AlBr^2 = AlBr^3 + CH \equiv CH.$$

En chauffant à 90°-100° des quantités équimoléculaires de bromure d'éthylène et de brome en présence de $AlBr^3$, on obtient du tétabromure d'acétylène, mais c'est là un fait sans intérêt aujourd'hui où l'acétylène est si facile à se procurer.

### Bromuration du tétrabromure d'acétylène. Préparation de l'hexabrométhane $C^2Br^6$.

173gr de tétrabrométhane ($CHBr^2 - CHBr^2$), symétrique, parfaitement secs, sont placés dans le ballon avec 90gr de brome également dépourvus de toute trace d'eau.

A l'aide de l'entonnoir à robinet, on ajoute 120gr de la solution bromée à $\frac{1}{3}$ de $AlBr^3$. On porte à l'aide d'un bain de paraffine le ballon à 105°-110° en ayant soin d'agiter souvent. On obtient ainsi un dégagement rapide et régulier d'acide bromhydrique.

Lorsque ce dégagement cesse, tout le brome est absorbé; le contenu du ballon est alors complètement solide. On laisse refroidir, et par rupture du ballon on projette son contenu en petites portions dans l'eau additionnée d'acide bromhydrique. On lave à la trompe successivement, à l'eau distillée et à la soude faible, puis on sèche à l'étuve à 100°. On obtient ainsi une masse noirâtre dans laquelle on distingue très nettement des cristaux. On l'épuise par le sulfure de carbone. Ce dissolvant laisse, après évaporation à basse température, de gros cristaux orthorhombiques transparents qui se détruisent, avant de fondre, vers 205° avec perte de brome.

L'analyse donne les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Matière | 0gr,204 |
| AgBr | 0gr,462 |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Théorie pour $C^2Br^6$. |
|---|---|---|
| Br | 94,9 | 95,2 |

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie,

à l'aide du benzène comme dissolvant :

| | |
|---|---|
| Benzène | $76^{gr},415$ |
| Matière dissoute | $2^{gr},365$ |
| Abaissement | $0°,30$ |
| Poids moléculaire trouvé | 500 |
| » » théorique | 504 |

Ce corps est donc de l'hexabrométhane. C'est là un bon moyen de préparation de ce composé ; les rendements sont de 60-65 pour 100 du rendement théorique. Sa formation résulte de la série des équations suivantes :

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} CHBr^2 - CHBr^2 + (AlBr^3)^2 \\ \quad = AlBr^2 - CBr^2 - CBr^2 - AlBr^2 + 2HBr, \end{array} \right.$$

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{l} AlBr^2 - CBr^2 - CBr^2 - AlBr^2 + Br^4 \\ \quad = CBr^3 - CBr^3 + (AlBr^3)^2. \end{array} \right.$$

Nous voyons qu'on peut, en partant du bromure d'éthyle, à l'aide du bromure d'aluminium, préparer d'abord le bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$), à l'aide de celui-ci le tétrabromure d'acétylène, et enfin, avec ce dernier, l'hexabrométane ($C^2Br^6$). De plus, nous avons vu que, à mesure qu'on s'élève, la température de bromuration augmente, ce qui vérifie la deuxième loi énoncée au début.

---

## CHAPITRE II.

### SÉRIE DU PROPANE.

---

#### Préparation du bromure de propylène ($CH^3 - CHBr - CH^2Br$).

— De même que dans la série précédente, je suis parti du dérivé le plus simple de la série du bromure de propyle ($CH^3 - CH^2 - CH^2Br$), obtenu en chauffant en vase

clos à 130° l'alcool propylique normal saturé d'acide (HBr).

Dans le ballon, on place 246gr de bromure de propyle avec 220gr de brome, le tout dépourvu de toute trace d'eau. A l'aide de l'entonnoir à robinet, on fait couler en mince filet dans ce mélange 150gr de la solution bromée de $AlBr^3$.

A froid, la réaction marche très lentement; afin de l'activer, on chauffe jusqu'à 45°-55°. A cette température, on obtient un dégagement rapide et régulier de HBr; la réaction est terminée au bout de deux heures environ. Du reste, ce terme se reconnaît à l'atmosphère complètement incolore du ballon. Il est alors indispensable de cesser l'action de la chaleur, sans quoi le bromure d'aluminium, continuant à agir sur les produits formés, compromet d'autant les rendements en bromure de propylène.

On détruit comme il a été indiqué, on entraîne à la vapeur, sèche et distille. On obtient ainsi un liquide lourd, incolore, qui passe à peu près complètement à 142°, sous la presion normale. Ce corps est constitué par du bromure de propylène ($CH^3 - CHBr - CH^2Br$), dont la formation s'explique par les équations suivantes :

$$(1)\quad CH^3 - CH^2 - CH^2Br + AlBr^3 = CH^3 - CH\begin{cases} CH^2Br \\ AlBr^2 \end{cases} + HCl.$$

$$(2)\quad CH^3 - CH\begin{cases} CH^2Br \\ AlBr^2 \end{cases} = AlBr^3 + CH^3 - CH = CH^2.$$

$$(3)\quad CH^3 - CH = CH^3 + Br^2 = CH^3 - CHBr - CH^2Br.$$

C'est là un excellent procédé de préparation de ce corps; les rendements sont de 90 à 95 pour 100 du rendement théorique si l'opération est bien conduite : en partant de 250gr de bromure de propyle, j'ai obtenu 370gr de dérivé dibromé.

**Bromuration du bromure de propylène.**
**Préparation du tribromopropane** (1.1) (2)

$$(\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}).$$

On traite 202gr de bromure de propylène

$$(CH^2 - CHBr - CH^2Br)$$

additionnés de 80gr de brome, par 120gr de la solution bromée de bromure d'aluminium, en opérant comme dans l'expérience précédente. On porte lentement la température vers 60°. Lorsque l'atmosphère brune du ballon a disparu, on jette dans l'eau additionnée d'acide bromhydrique, on entraîne à la vapeur, sèche et distille dans le vide. Ces distillations ont été effectuées à l'aide d'un matras d'essayeur déjà décrit, dont la panse a un volume d'environ 300cc. De plus, afin d'être bien fixé sur le point d'ébullition du produit que j'obtenais, je distillais au moins 200gr de liquide à la fois.

En opérant ainsi, j'ai isolé, après une série de distillations fractionnées dans le vide, d'abord une très petite quantité de bromure de propylène qui n'avait pas réagi :

1° A 100°-103°, sous la pression de 1cm, une grande quantité d'une huile très lourde qui donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Substance | 0gr,256 |
| AgBr | 0gr,513 |

Soit, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^3H^5Br^3$. |
|---|---|---|
| Br | 84,9 | 85,4 |

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène

donne

| | |
|---|---|
| Substance...................... | $4^{gr},774$ |
| Benzène........................ | $50^{gr},1$ |
| Abaissement du point de congélation........................ | $1°,69$ |
| Poids moléculaire trouvé......... | 275 |
| Poids moléculaire théorique...... | 281 |

Nous avons donc bien un tribromopropane $C^2H^5Br^3$. Sa densité à 16° est égale à 2,365.

2° A 115°-120°, sous la pression de $3^{cm},2$, passe une petite quantité de liquide ayant également la composition d'un tribromopropane ($C^3H^5Br^3$), et a pour densité 2,455 à 16°.

3° A 135°-145°, sous la pression de $1^{cm},7$, une faible portion d'un liquide très lourd correspondant, ainsi que je le démontrerai, à un tétrabromopropane ($C^3H^4Br^4$).

Quelle est la constitution du tribromopropane passant à 100°-103°, sous $1^{cm}$ de pression?

*A priori,* en se basant sur la propriété que possède le bromure d'aluminium de créer des doubles liaisons éthyléniques, on conçoit que, dans ($CH^3 - CHBr - CH^2Br$), le départ de 1 molécule de HBr ne peut se faire entre 2 atomes de carbone que de trois façons; par conséquent, on ne pourra obtenir dans cette bromuration que trois isomères tribromés.

α. Si, en effet, le départ de HBr dans

$$(\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CH^2Br})$$

se fait avec 1 atome d'hydrogène du carbone (1) et l'atome de brome du carbone (2), on tombera sur le bromopropane (1.1) (2) ($\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}$).

(1) $CH^3 - CHBr - CH^2Br = CH^3 - CH = CHBr + HBr$

(2) $CH^3 - CH = CHBr + Br^2 = CH^3 - CHBr - CHBr^2$

β. Si le départ de HBr se fait avec l'atome de brome du

carbone (1), et l'atome d'hydrogène du carbone (2), on aura le tribromopropane (1) (2.2) ($\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CBr^2} - \underset{(1)}{CH^2Br}$)

$$(1)\quad CH^3 - CHBr - CH^2Br = CH^3 - CBr - CH^2 + HBr,$$
$$(2)\quad CH^3 - CBr = CH^2 + Br^2 = CH^3 - CBr^2 - CH^2Br.$$

γ. Enfin, si HBr se forme avec 1 atome de H du carbone (3) et l'atome de brome du carbone (2), on aura le tribromopropane (1)(2)(3) $\underset{(3)}{CH^2Br} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CH^2Br}$ ou tribromhydrine.

Ce dérivé tribromé, passant à 100°-103° sous la pression de $1^{cm}$, bout à 200°-202° sous la pression normale avec perte d'acide bromhydrique; additionnée d'alcool à 95°, et versée sur de la poudre de zinc, cette solution produit une vive réaction; il distille une petite quantité d'un liquide bouillant sans décomposition, sous la pression normale, à 58°-59° et correspondant à la composition $C^3H^5Br$. C'est du propylène monobromé $CH^3 - CH = CHBr$.

Or Reboul [1] a démontré que le composé tribromé du propane susceptible de fournir ($CH^3 - CH = CHBr$), par réduction à l'aide de la poudre de zinc, était le tribromopropane (1.1), (2). J'en conclus que le corps passant à 100°-102°, sous $1^{cm}$ de pression, a la constitution ($CH^3 - CHBr - CHBr^2$).

De plus, ce procédé peut avantageusement servir à sa préparation, car les rendements sont d'environ 65-70 pour 100 du rendement théorique par rapport à

$$(CH^3 - CHBr - CH^2Br).$$

Le liquide bouillant à 115°-120°, sous $3^{cm}$ de pression, passe à 218°-220° sous la pression normale en perdant de l'acide bromhydrique. Chauffé en vase clos pendant cin-

---

[1] Reboul, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XIV, p. 481.

quante heures à 110° avec de l'acétate d'argent, il donne la triacétine de la glycérine; pour isoler cette triacétine, j'ai traité la masse par l'éther à plusieurs reprises; après évaporation de l'éther, j'ai obtenu un liquide bouillant à 267°-268° que j'ai soumis à l'action de la potasse à l'ébullition. Après refroidissement, j'ai de nouveau épuisé par l'éther; l'éther évaporé m'a laissé un liquide, lequel chauffé avec du bisulfate de potasse donne de l'acroléine caractérisée par son odeur. J'en conclus que ce tribromopropane doit être de la tribromhydrine

$$(CH^2Br - CHBr - CH^2Br).$$

Ce n'est là qu'un procédé de formation de ce corps, les rendements ne dépassant guère 7 à 8 pour 100 du rendement théorique.

Nous voyons que, dans cette bromuration, il ne s'est pas formé de dérivé ($CH^3 - CBr^2 - CH^2Br$).

Nous allons voir en effet ici, comme dans la chloruration, qu'en partant d'un dérivé dibromé pour arriver à un bromure supérieur, la substitution a lieu sur l'atome de carbone *le plus hydrogéné et déjà bromé.*

**Bromuration du tribromopropane (1.1) (2) et de la tribromhydrine.**
**Préparation du tétrabromopropane (1.1)(2)(3)**

$$\underset{(3)}{CH^2Br} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}$$

281gr de tribromopropane ($CH^3 - CHBr - CHBr^2$), additionnés de 60gr de brome, sont traités par 150gr de la solution bromée de $AlBr^3$. On élève la température jusqu'à 60°-65° et, lorsque l'absorption du brome est complète, on détruit par l'eau, lave successivement à l'eau bromhydrique et à la soude. L'huile obtenue étant très lourde ne peut pas être entraînée à la vapeur d'eau. On la dissout dans 5 ou 6 fois son volume de benzène et l'on sèche cette solu-

tion au chlorure de calcium. Après dessiccation, on distille d'abord au bain-marie, pour enlever la plus grande partie du benzène, puis dans le vide. Après disparition complète du benzène, il distille tout d'abord une faible quantité de tribromopropane (1.1)(2) qui n'est pas entré en réaction; entre 135°-145°, sous $1^{cm},7$ de pression, passe une grande quantité d'une huile très lourde qui, après plusieurs rectifications, distille à peu près tout entière à 138°-140° sous la pression de $1^{cm},7$. Soumise à l'analyse, elle donne les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Matière ........................ | $0^{gr},352$ |
| AgBr ........................ | $0^{gr},735$ |

soit, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^3H^4Br^4$. |
|---|---|---|
| Br .................... | 88,2 | 88,8 |

*Poids moléculaire* à l'aide du benzène :

| | |
|---|---|
| Poids de benzène ...................... | $42^{gr},981$ |
| » substance ..................... | $3^{gr},793$ |
| Abaissement du point de congélation ..... | 1°,22 |
| Poids moléculaire trouvé ............... | 354 |
| » » théorique ........... | 360 |

Ce corps est donc un tétrabromopropane $C^3H^4Br^4$. Ce dérivé, refroidi à l'aide du chlorure de méthyle dans lequel on lance un courant d'air, devient visqueux mais ne cristallise pas. Il a les mêmes propriétés, le même point d'ébullition 179°-180° sous $8^{cm}$ de pression que le corps obtenu en fixant du brome sur l'épidibromhydrine β

$$(CHBr = CH - CH^2Br).$$

Or l'on a

$$CHBr = CH - CH^2Br + Br^2 = CHBr^2 - CHBr - CH^2Br$$

[Lespieau (*Thèse de Doctorat ès Sciences*, p. 23; 1896)]; ce

tétrabromopropane auquel je suis arrivé est donc le tétrabromopropane (1.1)(2)(3) $\left(\underset{(3)}{CH^2Br} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}\right)$, sa densité à $16^o = 2,738$.

J'ai encore appuyé cette formule par l'expérience suivante. J'ai préparé de la tribromhydrine

$$CH^2Br - CHBr - CH^2Br$$

en fixant du brome sur le bromure d'allyle

$$(CH^2 = CH - CH^2Br).$$

Cette tribromhydrine ainsi préparée a été soumise à l'action du brome en présence du bromure d'aluminium dans le but de tomber sur un tétrabromopropane.

Dans cette réaction, je suis arrivé au même dérivé tétrabromé que dans l'expérience précédente; or la tribromhydrine ($CH^2Br - CHBr - CH^2Br$) et le tribromopropane (1.1)(2) ($CH^3 - CHBr - CHBr^2$), par perte d'acide bromhydrique et fixation ultérieure de brome pour donner le même corps, ne peuvent donner que le tétrabromopropane (1.1, 2, 3). Cette dernière preuve confirme encore la formule

$$CH^2Br - CHBr - CHBr^2$$

du tétrabromopropane bouillant à 138°-140° sous $1^{cm},7$ de pression. Ce procédé peut servir à sa préparation, car les rendements sont voisins de 60-65 pour 100 du rendement théorique, soit qu'on parte de

$$CH^3 - CHBr - CHBr^2 \quad \text{ou} \quad CH^2Br - CHBr - CH^2Br.$$

$140^{gr}$ de l'un quelconque de ces corps donnent, en effet, $120^{gr}$ de dérivé tétrabromé; cette expérience nous montre que par cette méthode de bromuration, lorsqu'on part d'un dérivé tribromé de formule générale

$$(R - CHBr - CHBr^2)$$

pour tomber sur un dérivé tétrabromé, *la substitution de*

*l'atome de brome se fait sur l'atome de carbone qui ne renferme pas encore d'halogène ici sur* R.

Le tétrabromopropane (1.1) (2) (3)

$$CH^2Br - CHBr - CHBr^2,$$

soumis à son tour à l'action du brome en présence de $AlBr^3$, donne facilement à 65°-70° un pentabromopropane $C^3H^3Br^5$ bouillant à 165°-175° sous la pression de $1^{cm},7$; soumis à l'action du froid ce corps ne cristallise pas. Ayant eu assez peu de matière entre les mains il m'a été impossible d'en déterminer la constitution. Néanmoins, si l'on procède en s'appuyant sur les expériences précédentes par induction, on voit que, en présence de $AlBr^3$, l'atome de carbone qui se brome le plus difficilement est celui qui renferme le moins d'hydrogène dans

$$\underset{(1)}{CH^2Br} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(3)}{CHBr^2};$$

c'est le carbone (2) ou carbone central. Il s'ensuit que dans le tétrabromopropane (1.1) (2) (3) la substitution doit s'effectuer dans le carbone (3) pour donner le pentabromopropane (1.1) (2) (3.3)

$$CHBr^2 - CHBr - CHBr^2.$$

---

## CHAPITRE III.

### SÉRIE DU BUTANE.

---

**Bromuration du méthyl (2) bromopropane (1).**
**Préparation du méthyl (2) tribromopropane (2) (1.1).**

$$\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{\overset{}{C}Br} - \underset{(1)}{CHBr^2}.$$
$$\quad\quad | \\ \quad\quad CH^3$$

Je suis parti du bromure d'isobutyle $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH - CH^2Br$

obtenu de la façon suivante : j'ai saturé d'acide bromhydrique gazeux de l'alcool isobutylique $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH-CH^2OH$ à la température de 0°. Cette solution a été chauffée au bain d'huile à 130°-140°, dans des matras de Wurtz scellés, et cela pendant cinq heures. Après refroidissement on ouvre le matras, on enlève la couche de bromure formée, on la sèche, on distille en prenant ce qui passe exactement à 90°-92°.

Dans le ballon porté à 50°-55° on place 200gr de méthyl (2) bromopropane (3) $(\underset{(3)}{CH^3}-\underset{(2)\ \ CH^3}{\overset{|}{CH}}-\underset{(1)}{CH^2Br})$ et à l'aide de l'entonnoir à brome, on ajoute, en mince filet et en ayant soin d'agiter continuellement, 60gr de la solution bromée de bromure d'aluminium, puis de la même façon 300gr de brome sec. Le dégagement d'acide bromhydrique s'effectue d'une façon très rapide, si bien que l'opération est vite terminée.

Lorsque tout le brome est absorbé, on détruit comme d'ordinaire, on lave, sèche et distille dans le vide. A côté d'un peu de bromure d'isobutyle qui n'est pas entré en réaction, on recueille tout d'abord, entre 74° et 80° sous 1cm,5 de pression, une très faible quantité de bromure d'isobutylène $(CH^3-\underset{CH^3}{\overset{|}{CBr}}-CH^2Br)$. Mais la plus grande partie du résultat de cette bromuration passe à 110°-113° sous 1cm,5 de pression; on recueille de 105° à 117°; l'analyse donne :

| | |
|---|---|
| Matière | 0gr,262 |
| Ag Br | 0gr,505 |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^7Br^3$. |
|---|---|---|
| Br | 81,5 | 81,8 |

*Poids moléculaire.*

| | |
|---|---|
| Poids de benzène ................ | $40^{gr},35$ |
| » substance .............. | $2^{gr},47$ |
| Abaissement ..................... | $1^{\circ},04$ |
| Poids moléculaire trouvé ........ | 290 |
| » théorique ..... | 296 |

Cette analyse montre que ce corps est un dérivé tribromé ($C^4H^7Br^3$); sa densité prise à 16° égale $2^{\circ},188$.

Traitons ce bromure ($C^4H^7Br^3$) par un excès de potasse alcoolique au réfrigérant ascendant, nous obtenons un corps qui bout à 155° sous la pression normale et donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Matière ........................ | $0^{gr},214$ |
| AgBr ........................... | $0^{gr},378$ |

d'où, en centièmes,

| Trouvé. | Calculé pour $C^4H^6Br^2$. |
|---|---|
| $74^{gr},5$ | $74^{gr},76$ |

Ce corps est donc un dibromoisobutène $C^4H^6Br^2$.

Quelle est sa constitution? Caventou ([1]) d'une part, Norton et Williams ([2]) d'autre part, ont montré qu'en fixant du brome sur le bromure d'isocrotonyle

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CHBr$$

on arrivait à un tribromoisobutane qui répondait évidemment à

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3.}{\underset{|}{C}}Br-CHBr^2$$

Or ce dernier dérivé, traité par un excès de potasse al-

([1]) CAVENTOU, *Ann. der Chem. Liebig*, t. CXXVII, p. 93.
([2]) NORTON et WILLIAMS, *Am. Chem.*, t. IX, p. 89.

coolique au réfrigérant ascendant, donne un dibromoisobutène $C^4H^6Br^2$ qui a les mêmes propriétés et le même point d'ébullition (155°) que celui que j'ai obtenu. Ce dibromoisobutène $C^4H^6Br^2$, de même que celui que j'ai eu, additionné d'un excès de brome et exposé au soleil, donne des cristaux de tétrabromoisobutane fondant à 205°. Cette concordance me permet de dire que le dérivé tribromé que j'ai obtenu dans la bromuration précédente est le méthyl (2) tribromopropane (2, 1.1)

$$\underset{(3)}{CH^3}-\underset{(2)}{C}Br-\underset{(1)}{CH}Br^2$$
$$\quad\;\; | $$
$$\quad CH^3.$$

C'est là, en outre, un bon procédé de préparation de ce dérivé, car 216gr de bromure $C^4H^9Br$ m'ont fourni 180gr de tribromure $C^4H^7Br^3$, ce qui fait un rendement d'environ 60-65 pour 100.

2° Entre 128°-125°, sous 2cm,6 de pression, pour une petite quantité d'un bromure donnant à l'analyse

| | |
|---|---|
| Matière | 0gr,226 |
| AgBr | 0gr,435 |

d'où, en centièmes :

| Trouvé. | Calculé pour $C^4H^7Br^3$. |
|---|---|
| 81,3 | 81,8 |

Ce corps est donc un tribromoisobutane $C^4H^7Br^3$, isomère du précédent.

3° Au-dessus de 140°, sous la même pression, pour une petite quantité d'un corps lourd que je vais démontrer être un tétrabromure d'isobutane.

*Remarque.* — J'ai essayé, par ce procédé, en partant de

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH^2Br\right)$$

et en observant les proportions de l'équation suivante :

$$C^4H^9Br + Br^2 = HBr + C^4H^8Br^2,$$

à obtenir le méthyl (2) dibromopropane (1) (2)

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3.}{\underset{|}{C}}Br - CH^2Br$$

Je dois dire que j'ai complètement échoué, malgré les nombreuses tentatives que j'ai faites, soit en abaissant la température, soit en variant les proportions de bromure d'aluminium.

### Préparation du bromure d'isobutylène

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3.}{\underset{|}{C}}Br - CH^2Br$$

J'ai alors songé à employer comme agent de bromuration le chlorure d'aluminium. Pour cela, à 200gr de bromure d'isobutyle, préparé comme il a été déjà indiqué, sont placés dans le ballon maintenu à la température du laboratoire avec 334gr de brome également dépourvu de toute trace d'eau. Puis, à l'aide d'un tube à large diamètre, on fait tomber dans le ballon, souvent agité, du chlorure d'aluminium anhydre et finement pulvérisé, et cela par fractions de 0gr,20 à 0gr,30, toutes les cinq minutes, jusqu'à ce qu'on ait un dégagement régulier d'acide bromhydrique.

La réaction est, en général, très vive; aussi est-il nécessaire, dans le cas où la masse menacerait de passer dans le réfrigérant, de refroidir le ballon avec de la glace. Cette réaction est terminée en moins de deux heures; on détruit par l'eau bromhydrique comme à l'ordinaire, on sèche et l'on distille dans le vide.

La plus grande partie de cette huile passe entre 70°-

80°, sous $1^{cm},5$ de pression. Ce corps redistillé à la pression normale, passe avec perte d'acide bromhydrique à 148°-149°.

Ce corps donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Matière | 0,21 |
| AgBr | 0,365 |

d'où, en centièmes :

| Trouvé. | Calculé pour $C^4H^8Br^2$. |
|---|---|
| 73,9 | 74,0 |

Nous avons donc du dibromoisobutane $C^4H^8Br^2$.

En partant de $137^{gr}$ de bromure d'isobutyle, je suis arrivé à 115° de bromoisobutane, ce qui fait un rendement de 50 pour 100 environ.

**Bromuration du méthyl (2) tribromopropane (2.11).**

$$\underset{(3)}{CH^3} - \underset{\substack{(2)\\ CH^3}}{CBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}$$

$200^{gr}$ de $[(CH^3) = CBr - CHBr^2]$ additionnés de $108^{gr}$ de brome, le tout dépourvu de toute trace d'eau, sont placés dans le ballon porté à 60°. A l'aide d'un tube à gros diamètre passant dans le bouchon du ballon, on ajoute, par petites portions, de $0^{gr},20$ à $0^{gr},30$ toutes les cinq minutes du chlore d'aluminium anhydre et bien pulvérisé jusqu'à ce que l'on ait un dégagement régulier de HBr. La réaction, une fois amorcée, se continue d'elle-même très rapidement ; aussi est-il nécessaire de remplacer le bain à 60° par de l'eau à la température ordinaire ou, si cela est nécessaire, par de l'eau glacée.

Lorsque tout le brome est absorbé, c'est-à-dire au bout d'une heure environ, on détruit par l'eau additionnée d'acide bromhydrique, on lave à plusieurs reprises, on

dissout dans le benzène et l'on sèche cette solution au chlorure de calcium. On distille d'abord au bain-marie afin d'enlever la plus grande partie du benzène pris dans le vide à l'aide d'un matras d'essayeur. Après élimination complète du benzène, on obtient tout d'abord un peu de tribromonobutane qui ne s'est pas bromé entre 157°-170° [la plus grande partie entre 159°-164° sous $1^{cm},2$ de pression], un liquide très lourd qui donne à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Matière........................ | $0^{gr},217$ |
| AgBr.......................... | $0^{gr},437$ |

d'où, en centièmes :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^6Br^4$. |
|---|---|---|
| Br................. | $85^{gr},58$ | $85^{gr},56$ |

*Poids moléculaire.*

| | | gr |
|---|---|---|
| Poids de benzène.............. | | 50,901 |
| Poids de substance............. | | 2,588 |
| Abaissement................... | | 0,67 |
| | Trouvé. | Théorie. |
| Poids moléculaire......... | 370 | 374 |

Ce corps est donc un tétrabromoisobutane $C^4H^6Br^4$, dont la constitution doit répondre à

$$\begin{matrix} CH^2Br \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CBr - CHBr^2,$$

ce tétrabromure étant liquide n'a donc pas la constitution

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CBr - CBr^3.$$

Ce dernier étant solide et fondant à 205° par élimination, on arrive à la constitution précédente

$$\underset{(3)}{CH^2Br} - \underset{\underset{CH}{(2)}}{CBr} - \underset{(1)}{CHBr^2},$$

sa densité, prise à 16°, est égale à 2,557.

C'est là, en outre, un bon moyen de préparation de ce corps, car, en partant de 250$^{gr}$ de tribromonobutane $C^4H^7Br^3$, j'ai obtenu 231$^{gr}$ de dérivé tétrabromé, ce qui fait environ 60°-65° du rendement théorique.

Pour toutes ces préparations, il est bon de se placer sous une hotte à bon tirage, car beaucoup de ces corps piquent fortement les yeux.

---

## CHAPITRE IV.

### SÉRIE DU PENTANE.

---

Dans cette série je suis parti du bromure d'amyle correspondant à l'alcool amylique inactif. Pour obtenir ce corps je me suis servi de l'alcool amylique rectifié du commerce, qui, on le sait, est un mélange d'alcool inactif et actif, le premier en plus grande abondance. J'ai transformé ce mélange en bromure par l'action du brome et du phosphore. J'ai ainsi obtenu un mélange de bromure

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^2Br \text{ et } CH^3-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2Br,$$

que j'ai soumis à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à huit boules. Après une série de rectifications j'ai recueilli le liquide passant à 120° sous la pression normale : c'est le dérivé correspondant à l'alcool amylique inactif ([1]), c'est-à-dire

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^2Br.$$

*Bromuration du bromure d'isoamyle.* — Dans le ballon maintenu à la température du laboratoire on place 200$^{gr}$ de bromure d'isoamyle avec 200$^{gr}$ de brome, puis à l'aide

---

([1]) BALBIANO, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 27.

d'un tube à large diamètre on fait tomber du chlorure d'aluminium par fraction de $0^{gr},25$, $0^{gr},30$ toutes les cinq minutes environ. Au bout de quelques instants la réaction ne tarde pas à se déclarer, très vive avec un dégagement torrentiel d'acide bromhydrique. Si le dégagement de chaleur est trop grand on refroidit avec de l'eau glacée. La réaction est terminée en moins d'une heure. Lorsque tout le brome a disparu, on voit le fond du ballon recouvert d'un abondant dépôt blanc. On ajoute alors de l'eau pour détruire le chlorure d'aluminium. On filtre à la trompe afin de séparer les cristaux obtenus. On les lave à l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, à la soude faible, à l'eau distillée, puis à l'alcool. On les sèche entre des doubles de papier filtre et on les fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène. On obtient ainsi de très beaux cristaux qui fondent à 112° et donnent à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Matière | $0^{gr},235$ |
| AgBr | $0^{gr},475$ |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^5H^7Br^5$. |
|---|---|---|
| Br | 85,6 | 85,9 |

*Poids moléculaire.*

| | |
|---|---|
| Poids de benzène | $37^{gr},539$ |
| Poids de matière | $1^{gr},976$ |
| Abaissement | 0°,56 |

| | Trouvé. | Théorique. |
|---|---|---|
| Poids moléculaire | 460 | 467 |

Cette analyse nous montre que ce corps est un pentabromopentane $C^5H^7Br^5$.

Dans cette réaction il ne s'est formé que ce pentabromopentane, car le liquide qui provient également de cette réaction est du bromure d'isoamyle inattaqué.

## CHAPITRE V.

### SÉRIE DE L'HEXANE.

*Préparation du bromure d'hexyle* $C^6H^{13}Br$. — Pour préparer le bromure d'hexyle, j'ai dû tout d'abord préparer l'iodure correspondant par réduction de la mannite $C^6H^{14}O^6$, au moyen de l'acide iodhydrique

$$C^6H^{14}O^6 + 11\,HI = C^6H^{13}I + 6H^2O + 10I.$$

L'opération a été effectuée dans une cornue de 1^lit avec allonge effilée dont l'extrémité s'engage dans le tube d'un réfrigérant descendant. On chauffe la cornue au bain de sable et. pendant la réaction, on fait passer un *rapide* courant de $CO^2$.

On introduit dans la cornue un mélange intime de 60^gr de mannite et de 45^gr de phosphore rouge sur lequel on verse 300^cc d'acide iodhydrique distillant à 126°-127°; on fait passer le courant de $CO^2$ au sein du mélange et l'on chauffe de manière à obtenir une distillation à raison de deux ou trois gouttes par seconde. En une heure, la réaction est terminée, et l'on recueille 36^cc d'iodure plus ou moins rouge. On le sépare par décantation de l'acide iodhydrique, qui a distillé en même temps.

On laisse refroidir la cornue et l'on y verse l'acide iodhydrique qui a distillé, on y introduit ensuite un mélange intime de 30^gr de mannite et de 25^gr de phosphore rouge, puis 30^gr d'iode et 20^cc d'acide iodhydrique, et l'on chauffe de nouveau en faisant passer un courant de $CO^2$; après trois quarts d'heure on recueille de nouveau 25^cc d'iodure peu coloré. On peut continuer alors par additions successives de 40^gr de mannite, 10^gr de phosphore rouge, 30^gr d'iode et 20^cc d'acide iodhydrique neuf, en réajoutant en outre chaque fois l'acide iodhydrique qui a distillé. On recueille chaque fois 30^cc à 40^cc d'iodure plus ou moins rouge.

*Remarque.* — Les additions successives de phosphore et d'iode sont destinées à produire (HI) capable de saturer l'eau résultant de là réaction et l'on remplace l'iode contenu dans l'iodure d'hexyle formé.

*Purification.* — Pour purifier l'iodure brut précédemment obtenu, on le traite par une solution alcaline, puis par l'eau, et l'on distille en présence d'un courant de vapeur d'eau. A cet effet, on ajoute à l'iodure son volume d'eau et un peu de phosphore rouge; on fait descendre le tube amenant la vapeur jusqu'au niveau de l'iodure et l'on chauffe modérément au bain de sable pour faciliter la montée de l'iodure au-dessus de l'eau. On décante l'iodure qui est entraîné, on le sèche et l'on distille sous pression réduite en prenant ce qui passe à 120°-130° sous $20^{cm}$ de pression. L'iodure ainsi obtenu est incolore et distille à 166° 167° à la pression ordinaire.

A l'aide de l'iodure pur ainsi obtenu, on prépare le bromure d'hexyle ($C^6H^{13}Br$). Voici comment j'ai opéré : dans $250^{gr}$ d'alcool on fait dissoudre $60^{gr}$ de bromure cuivrique et l'on ajoute peu à peu en agitant $50^{gr}$ d'iodure d'hexyle. Le tout étant placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on chauffe au bain-marie pendant une heure. Au bout de ce temps on filtre pour déposer les sels métalliques formés. Le liquide obtenu est traité par l'eau qui sépare le bromure d'hexyle. Celui-ci est lavé à l'eau, à la potasse, et séché sur du $CaCl^2$. Ce liquide, rectifié avec un tube à boules, passe entre 141° et 144°. Il possède une odeur faible et agréable; il est incolore, mais il se colore en rose avec le temps. Soumis à l'analyse, il m'a donné :

| | |
|---|---|
| Matière | $0^{gr},225$ |
| AgBr | $0^{gr},255$ |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^6H^{13}Br$. |
|---|---|---|
| Br | 48,13 | 48,48 |

*Bromuration du bromure d'hexyle* $C^6H^{13}Br$. — $100^{gr}$ de bromure d'hexyle $C^6H^{13}Br$, obtenu comme je l'ai indiqué, ont été placés dans un ballon de $300^{cc}$, surmonté d'un réfrigérant ascendant, avec $250^{gr}$ de brome bien sec. A l'aide d'un tube à gros diamètre passant dans le bouchon j'ai ajouté toutes les cinq minutes environ, par fraction de $0^{gr},40$, $0^{gr},50$, $4^{gr}$ à $5^{gr}$ de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. Le dégagement d'acide bromhydrique se fait très nettement à froid; mais, afin de l'activer vers la fin de la réaction, on chauffe le ballon au bain-marie à 65°-70°. Lorsque tout le brome est absorbé, on obtient un liquide noir très lourd qu'on jette dans l'eau chlorhydrique, lave à la soude faible et à l'eau distillée.

On le dissout dans le benzène et l'on sèche cette solution au chlorure de calcium. On distille le benzène au bain-marie, puis le résidu est soumis à la distillation fractionnée dans le vide (sans réfrigérant). La plus grande partie du résultat de cette bromuration passe sous $1^{cm}$ de pression vers 185°-200° et se solidifie à la température ordinaire. Si cette solidification se fait attendre on le refroidit à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin.

Les cristaux ainsi obtenus sont essorés à la trompe, lavés à l'eau distillée, à l'alcool et séchés entre des doubles de papier buvard. On les fait cristalliser dans le benzène. On obtient ainsi des cristaux qui fondent à 163°-165° et donnent à l'analyse

| | |
|---|---|
| Substance | $0^{gr},223$ |
| AgBr | $0^{gr},421$ |

d'où, en centièmes,

| | Trouvé. | Calculé pour $C^6H^{10}Br^4$. |
|---|---|---|
| Br | 80,23 | 80,14 |

*Poids moléculaire.*

| | | |
|---|---|---|
| Poids de benzène | | $29^{gr},467$ |
| » matière | | $1^{gr},392$ |
| Abaissement | | $0^{o},60$ |
| | Trouvé. | Théorique. |
| Poids moléculaire | $396^{gr}$ | $402^{gr}$ |

Ce dérivé est donc un tétrabromohexane.

$C^6H^{10}Br^4$.

## CONCLUSIONS.

Je crois utile pour terminer mon travail de mettre en relief les principaux résultats auxquels je suis arrivé par cette nouvelle méthode de préparation des carbures d'hydrogène chlorés et bromés de la série acyclique.

J'ai montré que :

Le chlorure et le bromure d'aluminium anhydres étaient dans la séric acyclique des adjuvants pour la chloruration et la bromuration, parce qu'ils créaient tous deux, sur les carbures d'hydrogène chlorés ou bromés de cette série, des *doubles liaisons éthyléniques;* c'est-à-dire que le départ d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, d'où résultaient ces doubles liaisons, avait lieu sous l'influence de l'un quelconque de ces agents, aux dépens d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'halogène placés respectivement sur deux atomes de carbone voisins d'une même molécule d'un carbure d'hydrogène saturé chloré ou bromé (afin de faciliter ces conclusions, je ne parlerai que de la méthode de chloruration; tout ce qui sera dit à propos de celle-ci s'appliquera à la méthode de bromuration).

Voici l'équation générale qui rend compte de l'explica-

tion donnée précédemment :

$$C^nH^{2n+1}-CH^2-CH^2Cl = C^nH^{2n+1}-CH=CH^2+HCl.$$

Le chlorure d'aluminium se trouvant à la fin de la chloruration sous le même état chimique qu'au début, son rôle se borne à un simple rôle de présence. Pour expliquer *ce rôle de présence,* j'ai émis l'hypothèse qu'il donnait tout d'abord avec le carbure d'hydrogène chloré, par perte d'une molécule d'acide chlorhydrique aux dépens d'un (Cl) de $AlCl^3$ et d'un atome d'hydrogène du carbure (atome d'hydrogène placé sur l'atome de carbone voisin de celui qui contient l'atome de chlore), un *composé organométallique*

$$\begin{aligned} &C^nH^{2n+1}-CH^2-CH^2Cl+AlCl^3 \\ &= C^nH^{2n+1}-\underset{\substack{|\\ CH^2Cl}}{CH}-AlCl^2+HCl, \end{aligned}$$

puis ce dérivé organométallique se décompose pour régénérer le chlorure d'aluminium et un carbure à double liaison éthylénique suivant le mécanisme que voici :

$$C^nH^{2n+1}-\overset{CH^2\,\boxed{Cl}}{CH}-\boxed{AlCl^2} = C^nH^{2n+1}-CH=CH^2+AlCl^3.$$

Le chlorure d'aluminium se trouvant ainsi constamment régénéré, on conçoit qu'une quantité relativement très faible de ce corps suffise à transformer de grandes quantités de chlorure organique.

La création de ces chaînes éthyléniques paraît indépendante de la quantité de chlorure d'aluminium et ne semble être fonction que de la température à laquelle on porte le mélange $[C^nH^{2n+1}-CH^2-CH^2Cl+AlCl^3]$.

Cette température est à son tour fonction de la longueur de la chaîne du carbure chloré considéré, c'est-à-dire dans la formule générale ($C^nH^{2n+1}-CH^2-CH^2Cl$) de ($n$).

Nous avons vu en effet que :

*Pour une même quantité de dérivé chloré et de chlorure d'aluminium anhydre, la température de chloruration de deux dérivés chlorés analogues de deux séries différentes, est en raison inverse de la longueur de la chaîne de ces carbures.*

En d'autres termes, si

T est la température de chloruration du carbure $C^nH^{2n+1}Cl$,
T' » » $C^{n'}H^{2n'+1}Cl$,

si

$$n' > n,$$

on a

$$T' < T.$$

Sachant, d'une part, que les carbures éthyléniques fixent directement les halogènes chlorés du brome et me basant, d'autre part, sur la propriété du chlorure d'aluminium de créer sur les carbures d'hydrogène chlorés gras des doubles liaisons, j'ai fondé, à l'aide de ce puissant agent de synthèse, une méthode de chloruration applicable à toute la série acyclique.

On conçoit en effet que si dans un carbure d'hydrogène saturé chloré, porté à une température convenable et additionné d'une petite quantité de chlorure d'aluminium, on fait arriver un courant de chlore, cet halogène rompra les doubles liaisons au fur et à mesure de leur formation pour donner un dérivé chloré renfermant un atome de chlore de plus que celui d'où l'on est parti.

Voici les équations qui en rendent compte :

$$(\alpha)\quad C^nH^{2n+1}-CH^2-CH^2Cl+AlCl^3 = C^nH^{2n+1}-\underset{\diagup CH^2Cl}{CH}-AlCl^2+HCl,$$

$$(\beta)\quad C^nH^{2n+1}-\underset{\diagup CH^2Cl}{CH}-AlCl^2 = C^nH^{2n+1}-CH=CH^2+AlCl^3,$$

$$(\gamma)\quad C^nH^{2n+1}-CH=CH^2+Cl^2 = C^nH^{2n+1}-CHCl-CH^2Cl.$$

D'une façon générale, en prenant pour point de départ

un dérivé à $(m)$ atomes de chlore, on arrive à un composé en renfermant $(m+1)$

$$C^n H^{(2n+2-m)} Cl^m + Cl^2 = C^n H^{[2n+2-(m+1)]} Cl^{m+1} + HCl.$$

*A priori*, il semble que, par cette méthode, la création de chaînes éthyléniques continuant à se faire sur les dérivés chlorés au fur et à mesure de leur formation, l'on obtienne en définitive un mélange complexe de corps polychlorés.

Il n'en est rien, la création de chaînes éthyléniques pour deux dérivés chlorés supérieurs d'une même série est, elle aussi, fonction de la température; si bien qu'on peut énoncer la loi suivante :

*La température de chloruration de deux dérivés inégalement chlorés d'une même série est en raison directe du nombre d'halogènes contenus dans ces deux corps.*

D'une façon générale : si T est la température de chloruration du dérivé $C^n H^{(2n+2-m)} Cl^m$ pour arriver à

$$C^n H^{[2n+2-(m+1)]} Cl^{m+1},$$

si T′ est la température de chloruration du dérivé $C^n H^{(2n+2-m')} Cl^{m'}$ pour arriver à

$$C^n H^{[2n+2-(m'+1)]} Cl^{m'+1},$$

si

$$m' > m,$$

on a

$$T' > T.$$

De telle sorte que, si l'on prend comme point de départ le dérivé $C^n H^{(2n+2-m)} Cl^m$ pour arriver au corps

$$C^n H^{[2n+2-(m+1)]} Cl^{m+1},$$

il faudra chlorer le mélange $[C^n H^{(2n+2-m)} Cl^m + HCl^3]$ à une température T déterminée par l'expérience; à cette température et arrêtant le courant de chlore au moment

convenable, on aura presque exclusivement surtout pour les séries inférieures, le dérivé $C^n H^{[2n+2-(m+1)]} Cl^{m+1}$.

Telles sont les règles qui régissent la méthode de chloruration et de bromuration qui a fait l'objet de ce travail. Cette méthode pour être applicable dans la série acyclique exige comme point essentiel un chlorure organique ayant *au moins deux atomes de carbone,* afin qu'il y ait possibilité d'une double liaison éthylénique. Dans la série du méthane une telle liaison étant impossible à créer, cette méthode ne peut pas s'y appliquer.

